







Pharmacologische Chemie.

Ein Handbuch

für

academische Vorlesungen

und zum Gebrauche für

praktische und gerichtliche Aerzte und Wundärzte.

Von

Dr. Adolf Duflos.

Ergänzungs-Band.

Mit besonderer Berücksichtigung der neuesten Pharmacopoeen.

BRESLAU,
Ferdinand Hirt's Verlag.
1848.

Grundriss

der

pharmacologischen Chemie.

Von

Dr. Adolf Duflos,

ausserordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Breslau, Administrator der Königlichen Universitäts-Apotheke daselbst, Vice-Director des norddeutschen Apotheker-Vereins etc. etc.



BRESLAU,

Ferdinand Hirt's Verlag.

1848.



Inhalts-Verzeichniss*).

Chemische Grundbegriffe.

---

*) Der gegenwärtige „**Grundriss der pharmacologischen Chemie,**" welchem Form und Inhalt eine selbstständige und wissenschaftliche Bedeutung verleihen, bildet gleichzeitig einen Ergänzungsband zum Handbuche der pharmacologischen Chemie.

Die Besitzer der 1. Ausgabe desselben finden darin die gesammten Bereicherungen, durch welche die so eben erschienene 2te Ausgabe des Buches sich auszeichnet; zu jenem Behufe sind alle neuen Erfahrungen, Entdeckungen und Erweiterungen in den systematischen Grundriss der pharmacologischen Chemie, unter steter Hindeutung auf die betreffenden Paragraphen des Hauptwerkes, eingeschaltet.

Chemische Grundbegriffe.

§. 1.

Bedeutung der Chemie im Allgemeinen und der pharmacologischen Chemie ins Besondere.

Die Chemie ist ein Zweig der allgemeinen Naturwissenschaft oder Physik im weitern Sinne. Sie hat die Ausmittelung der Bestandtheile der Körper, die Untersuchung der Zusammensetzungen, die durch Verbindung dieser Bestandtheile hervorgebracht werden, die Ermittelung des mannigfaltigen Verhaltens, welche diese verschiedenen Körper und Zusammensetzungen bei unmittelbarer Berührung auf einander ausüben, endlich die Erforschung der Kräfte und Gesetze, welche dieses Verhalten bedingen, zum Gegenstande.

Wenn die chemischen Zubereitungen, welche in den oben erwähnten Beziehungen erforscht und erläutert werden, lediglich solche sind, die entweder mittelbar oder unmittelbar zur Klasse der Heil- oder Nahrungsmittel gehören, so bilden die Resultate dieser gesammten Erforschungen und Erläuterungen denjenigen Zweig der chemischen Doctrin, welchen man mit dem Namen pharmakologische oder vielleicht richtiger pharmakognostische Chemie bezeichnet. Nicht minder gehört aber dahin die, auf die durch das Studium der Chemie erlangten Kenntnisse von dem gesammten chemischen Verhalten der Körper sich gründende, Anweisung zur Erkennung und Prüfung der als Heil- und Nahrungsmittel benutzten Substanzen auf Aec theit und Güte und zur Ermittelung und Erkennung der das Leben gefährdenden Stoffe, unter welcher Form von chemischer Zusammensetzung oder mechanischer Mengung sie auch vorkommen mögen. Die sogenannte Receptschreibkunst (Pharmaco-catagraphologia nach Plenk) gehört endlich auch zum Theil in das Gebiet der pharmacologischen Chemie, in sofern man darunter auch die dem wechselseitigen chemischen Verhalten der Körper entsprechende Vereinigung einzelner Heilmittel zu zusammengesetzteren Mischungen versteht.

Die irdischen Körper und deren Unterscheidung.

§. 2.

a. Bezüglich des Organisirtseins und Nichtorganisirtseins.

Die irdischen Körper werden zunächst unterschieden in organisirte oder belebte und in nichtorganisirte oder leblose.

Die organisirten Körper stellen sich dar als einen Complex von in Form und Structur unähnlichen Theilen, die zur Ausübung gewisser Verrichtungen bestimmt sind, welche die Erhaltung des Ganzen zum Zwecke haben. Diese Theile werden Organe (Werkzeuge) genannt; die damit versehenen Körper heissen daher organisirte. Es gehören dahin die Pflanzen und Thiere.

Sie haben eine selbstständige innere Bewegung, wachsen von innen heraus, erzeugen ihres Gleichen und vergehen.

Die nichtorganisirten Körper sind ohne Organe, zeigen keine wahrnehmbare dauernde selbstständige innere Bewegung, wachsen durch Ansatz von aussen, erzeugen weder ihres Gleichen, noch vergehen sie im eigentlichen Sinne des Wortes. Es gehören dahin die Mineralien, aber nicht minder auch die stoffigen Bestandtheile der organisirten Körper.

§. 3.

b. Bezüglich des Aggregatzustandes. Die Körper werden ferner unterschieden bezüglich des Aggregatzustandes in luftförmige, tropfbarflüssige und feste. Die Art des Aggregatzustandes ist jedoch für einen und denselben Körper nicht constant, sondern, wie aus dem nachstehenden hervorgeht, wechselnd je nach dem Drucke, welchem der Körper ausgesetzt ist, und je nach der Menge der in dem Körper aufgehäuften Wärme.

§. 4.

α. Luftförmige Körper. Die luftförmigen (elastischflüssigen) Körper erfüllen jeden gegebenen Raum nach allen Seiten, mag das Gewicht des Körpers noch so klein, und die Grösse des Raumes noch so gross sein. Sie werden auch im Allgemeinen Luft, Gas, Dampf genannt. Die beiden ersteren Ausdrücke sind gleichbedeutend; mit dem Ausdrucke Dampf bezeichnet man aber gewöhnlich nur solche elastische Flüssigkeiten, deren Dichtigkeit, bei unveränderter Temperatur, durch Vermehrung des Druckes keine Zunahme erleidet, insofern dadurch eine entsprechende Menge von dem Dampfe flüssig wird, während bei den Gasen im engeren Sinne die Dichtigkeit in geradem Verhältnisse mit dem Drucke zunimmt, wenigstens innerhalb gewisser Gränzen.

Durch starken Druck (Zusammenpressung) und Erkältung (Wärmeentziehung) können die Dämpfe ohne Ausnahme in tropfbare Flüssigkeiten verwandelt werden; dasselbe ist auch mit einigen Gasen der Fall, andere dagegen behalten ihre elastischflüssige Form unter jedem Drucke und bei jeder Temperatur bei. Man nennt diese letzteren auch permanente, die ersteren unbeständige oder coërcibele Gase. Permanente Gase sind z. B. die wesentlichen Bestandtheile der atmosphärischen Luft, Stickgas und Sauerstoffgas; coërcibele Gase sind Kohlensäuregas, Chlorgas.

§. 5.

β. Tropfbarflüssige Körper. Die tropfbarflüssigen Körper erfüllen den Raum nur nach den Seiten hin, wo sie einen Druck ausüben, Sie zeigen ein Bestreben, den elastischflüssigen Zustand anzunehmen, oder mit anderen Worten, sich in Dampf zu verwandeln. Die Wirkung dieses Bestrebens wird Tension oder Spannkraft genannt und kann gemessen werden durch die Höhe der Quecksilbersäule, welcher dieser Dampf das Gleichgewicht hält. So ist der Druck des Wasserdampfes bei $+ 25^0$ C. $=$ dem Drucke einer Quecksilbersäule von **10,2** Linien.

Durch Erhöhung der Temperatur wird das Bestreben der tropfbarflüssigen Körper, Gasform anzunehmen, gesteigert, bis endlich bei einem gewissen Temperaturgrade die Tension des sich aus ihm entwickelnden Dampfes den

entgegenwirkenden atmosphärischen Druck überwindet, und der flüssige Körper sich vollständig in Dampf verwandelt, wofern nur der Entweichung der sich bildenden Dämpfe kein Hinderniss in den Weg gelegt und die Zuführung von Wärme nicht unterbrochen wird. Dieses Uebergehen in den gasförmigen Zustand wird das Sieden oder Kochen und die dazu erforderliche Temperatur der Siede- oder Kochpunkt genannt. Letzterer ist für verschiedene Körper verschieden und steht in genauer Beziehung zur Grösse ihrer Tension. So siedet Alcohol, dessen Tension bei + 25° die des Wassers um mehr als die Hälfte übersteigt, bei 79°; Aether, dessen Tension bei derselben Temperatur 20 mal grösser ist, als die des Wassers, siedet bei 38°; dagegen siedet Quecksilber erst bei 356°, woraus folgt, dass die Tension seines Dampfes sehr gering sein müsse.

Der Siedepunkt kann übrigens auch bei einem und demselben Körper verschiedene Veränderungen erleiden, je nachdem der Druck der atmosphärischen Luft auf das siedende Liquidum verschieden ist; denn in dem Maasse, als der atmosphärische Druck ab- oder zunimmt, fällt und steigt der Siedepunkt. Das Instrument, womit die Temperatur eines Körpers bestimmt wird, ist das Thermometer, dasjenige, mit dessen Hülfe man den atmosphärischen Druck misst, ist das Barometer. Die Verfertiger von Thermometern wählen zur Bestimmung des Kochpunkts des Wassers einen Barometerstand von 28 Pariser Zoll oder 348,1 Linien rheinl. Bei wenig verschiedenen Barometerständen bewirkt eine Verminderung des Luftdrucks von 1 Linie ein Fallen des Kochpunkts um etwa 1/12° C.; bei sehr vermindertem Barometerstande ist aber die Aenderung grösser, so kocht in Quito, wo das Barometer 19½ Zoll hoch steht, das Wasser bei 90°, auf dem Chimboraço unter 12½ Zoll Luftdruck bei 79°. Unter der Luftpumpe, wo der Druck nur wenige Linien beträgt, kommt das Wasser schon bei + 25° leicht zum Sieden.

Wird eine Flüssigkeit über ihren Siedepunkt erhitzt, was dadurch geschehen kann, dass man die Entweichung der sich bildenden Dämpfe verhindert, so nimmt die Spannkraft der Dämpfe, d. h. der Druck, welchen dieselben auf die einschliessende Umgebung ausüben, in raschem Maasse zu. Bei 150° erreicht sie schon den Druck von 4½ Atmosphäre oder 126 Zoll Quecksilberhöhe, bei 200° ist sie gleich 35, bei 800° = 5130 Atmosphären. Der Druck einer Atmosphäre beträgt aber auf einer Pariser □ Zollfläche nahe 15 Pfund. Hierauf beruht im Wesentlichen die Anwendung der gespannten Dämpfe als drückende und bewegende Kraft. Neuerdings hat übrigens *Donni* auf den bis dahin noch nicht beachteten merkwürdigen Umstand aufmerksam gemacht, das bei normalem Drucke der Siedepunkt einer Flüssigkeit weit über die gewöhnliche Temperatur sich steigern kann, und zwar durch blosse Wirkung der Flächenanziehung, d. h. der Adhäsion zwischen der Flüssigkeit und den Gefässwandungen, welche besonders dann bedeutsam sich zeigt, wenn die Flüssigkeit in Folge andauernder Erwärmung gasleer geworden ist.

§. 6.

Starre Körper. Starre Körper sine solche, bei denen die Begränzungsform nicht, wie bei den elastisch- und tropfbarflüssigen, von einer fortdauernd wirkenden äusseren Ursache abhängt, sondern selbstständig ist und bedingt wird durch eine, zwischen den sich unmittelbar berührenden kleinsten Theilen des starren Körpers, stattfindende Anziehung, die man auch Cohäsions-

kraft oder Zusammenhangsverwandtschaft nennt. Den Erfolg der Cohäsionskraft bezeichnet man mit dem Ausdrucke Cohärenz; diese ist aber bei verschiedenen Körpern verschieden, und ihre Stärke wird erkannt aus dem Widerstande, welchen die Körper einer Trennung ihrer Theile, einem Zerreissen oder Zerbrechen, durch mechanische oder wohl auch chemische Mittel entgegensetzen.

Von Cohäsion muss man Adhäsion wohl unterscheiden, denn wenn erstere vorzugsweise das Bestreben eines starren Körpers, in der Einheit seiner Masse zu beharren, ausdrückt, so bezeichnet die letztere mehr die Anziehung zwischen getrennten, sich aber möglichst nahe berührenden Massen, gleichviel ob gleichartiger oder ungleichartiger Körper. Die Adhäsionskraft ist mit derjenigen, welche man Flächenanziehung nennt, gleich und spielt besonders in der technischen Chemie eine wichtige Rolle. Die Wirksamkeit der Kohle und anderer Körper als entfärbende und scheidende Mittel, die Application der Farbestoffe auf die Zeuge beruht im Wesentlichen darauf.

Eine besondere Erscheinungsweise des festen Aggregatzustandes ist die Krystallisation. Die Cohäsion nämlich oder die Anziehung zwischen den kleinsten gleichartigen Theilen des starren Körpers zeigt sich zuweilen nach gewissen Richtungen hin vorherrschend, und bestimmt dadurch die Anordnung dieser Theile zu einem regelmässig gestalteten Ganzen. Diese regelmässige Anordnung der kleinsten Theile giebt sich entweder durch die äussere Form, welche von gradlinigen, ebenen, unter gewissen Winkeln zusammenstossenden Flächen begränzt erscheint, oder durch die innere, blättrige, strahlige oder fasrige Structur zu erkennen. Diejenigen Körper, bei denen sich die regelmässige Gestalt in der äusseren Begränzung zeigt, heissen krystallisirte Körper oder Krystalle; diejenigen, welche die regelmässige Gestalt nicht in der äusseren Begränzung, sondern nur in ihrem Innern durch die ganze Masse hindurchgehend zeigen, werden krystallinisch genannt. Körper, bei denen nichts von regelmässiger äusserer Form oder innerer Structur wahrgenommen werden kann, nennt man amorph, die Erscheinung selbst Amorphismus. Manche Körper haben eine so vorherrschende Tendenz, Krystallform anzunehmen, dass sie nur krystallinisch oder krystallisirt erscheinen, andere dagegen kommen nur in amorphem Zustande vor, so unter andern die Gummiarten, viele vegetabilische und mineralische Harze. Noch andere Körper können endlich willkürlich krystallinisch und amorph dargestellt werden, z. B. Schwefel, Schwefelantimon, Zucker. Der Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand ist von beträchtlicher Wärmeentwickelung, nicht selten auch von Lichtentwickelung begleitet. Lässt man z. B. geschmolzenen Zucker bis auf 38° C. abkühlen und zieht man ihn dann, während er noch weich und zähe ist, rasch und öfters aus, indem man ihn stets doppelt zusammenlegt, bis er endlich aus einer Masse von Fäden besteht: so steigt die Temperatur so hoch, dass sie der Hand unerträglich wird. Nach diesem Freiwerden von Wärme bildet der Zucker beim Abkühlen nicht mehr eine glasartige Masse, sondern er besteht dann aus kleinen Körnern von Perlglanz (*Graham*). Hat man eine glasartige (amorphe) arsenige Säure in Salzsäure heiss aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten ein sehr grosser Theil heraus, und zwar ist dies von starker Lichtentwickelung begleitet, wie man im Dunkeln sehr deutlich beobachten kann (*H. Rose*). In Folge dieser Wärmeentwickelung hat der krystallinisch gewordene Körper eine grössere Dichtigkeit, ein anderes Verhalten gegen die farbigen Lichtstrahlen, und eine grössere Cohärenz erlangt, wodurch seine

Farbe eine andere geworden, und er auch in vielen Fällen die Befähigung gewonnen, der auflösenden Wirkung chemischer Agentien kräftiger zu widerstehen. Merkwürdig ist es, dass die Grundursache dieser Erscheinung, d. i. die Elimination von Wärmestoff, durch Wärme selbst in vielen Fällen herbeigeführt werden kann, indem man nämlich den Körper einer hohen Temperatur aussetzt, wo dann bei einem gewissen Zeitpunkte der Körper auf eine kurze Zeit in volles Glühen geräth und nun die erwähnten Modificationen seines chemischen und physischen Verhaltens darbietet (Eisenoxyd, Chromoxyd, Zirkonerde). Höchst wahrscheinlich ist hier die Wirkung der Wärme ganz dieselbe, wie die der Salzsäure in dem oben angeführten Beispiele. Beide veranlassen gleichsam eine Diffusion der kleinsten Theile des aufgelösten Körpers, wodurch sie eine freiere Beweglichkeit erlangen, die ihnen erlaubt, sich so zu ordnen, wie es dem einem jeden derselben inwohnenden eigenthümlichen Krystallisationsbestreben am angemessensten ist.

Die krystallinischen Körper, deren regelmässige Gestaltung sich nicht blos im Innern, sondern auch im Aeusseren offenbart, werden, wie schon erwähnt, Krystalle genannt. Die Krystallformen, unter denen sich die krystallisirbaren Körper gestalten, bieten die grösste Mannigfaltigkeit dar, doch lassen sie sich auf einige wenige Urverhältnisse, welche von der Gleichheit der Axen*) in Bezug auf Zahl, Lage und gegenseitige Grösse abgeleitet sind, zurückführen, von denen die übrigen alle abgeleitet werden können, und es ordnen sich in dieser Beziehung die krystallisirten Körper in mehrere streng getrennte Gruppen, deren einzelnen Gliedern das eine oder das andere Unverhältniss zum Grunde liegt. Man nennt diese Gruppen Krystallisations-Systeme, und unterscheidet gegenwärtig sechs, nämlich:

1) das reguläre oder gleichgliedrige (auch das tessularische oder tessulare genannt), dessen Formen durch drei Axen, die sämmtlich untereinander gleichartig und rechtwinklig sind, sich auszeichnen, so z. B. der Würfel (Hexaëder oder Sechsflächner), das Oxtaëder (Achtflächner) und dessen hemiëdrische**) Form, das Tetraëder oder Vierflächner, das Dodekaëder (Zwölfflächner), das Tetrakishexaëder oder Viermalsechsflächner (auch Pyramidenwürfel genannt) und dessen hemiëdrische Form das Pentagondodekaëder oder Halbviermalsechsflächner.

2) das zwei- und einaxige oder viergliedrige (auch das pyramidale und tetragonale genannt), dessen Formen durch drei Axen, von denen nur zwei untereinander gleichartig, alle aber untereinander rechtwinklig geneigt sind, sich auszeichnen, z. B. das Quadratoktaëder und dessen hemiëdrische Form das zwei- und einaxige Tetraëder.

3) das drei- und einaxige oder sechsgliedrige (auch rhomboëdrische und hexagonale genannt), ausgezeichnet durch vier Axen, von denen drei untereinander gleichartig sind, und sich unter Winkeln von 60°, die vierte ungleichartige aber rechtwinklig schneiden;

---

*) In einer jeden Form lassen sich gewisse Linien annehmen, die durch den Mittelpunkt derselben gehen, und um welche die Flächen symmetrisch vertheilt sind. Solche Linien nennt man Axen. Die Stellen, in welchen sich die Axen endigen, sind gleichflächige Ecken, oder die Mittelpunkte von Flächen oder von gleichflächigen Kanten, und nach der Beschaffenheit derselben unterscheidet man daher Eckenaxen, Flächenaxen und Kantenaxen. Die Axen heissen gleichartig, wenn die Stellen, an denen sie sich endigen, gleich, ungleichartig, wenn jene Stellen ungleich sind.

**) Viele einfache Formen erleiden nämlich zuweilen die eigenthümliche Veränderung, dass die halbe Anzahl ihrer Flächen, und in seltenen Fällen der vierte Theil derselben so gross wird, dass die übrigen ganz aus der Begränzung verschwinden, wodurch Formen entstehen, die nur die Hälfte oder ein Viertel der Flächen haben, als die ursprünglichen, und die man im Gegensatze dieser letzteren hemiëdrische und tetartoëdrische Formen (Hälftflächner oder Viertelflächner, wie diese homoëdrische Formen nennt.

es gehören dahin z. B. die Zweimalsechsflächner (die sechsseitigen Doppelpyramiden, Hexagondodekaëder) und deren hemiëdrische Formen die Halbzweimalsechsflächner (Hemidodekaëder, Rhomboëder).

4) das ein- und einaxige oder zweigliedrige (auch orthotype und rhombische genannt), charakterisirt durch drei Axen, die sämmtlich ungleichartig, aber untereinander rechtwinklig geneigt sind, z. B. der Rhombenachtflächner und die Rhombensäule.

5) das zwei- und eingliedrige (auch das hemiorthotype und monoklinoëdrische genannt), dessen Formen charakterisirt sind durch drei Axen, die sämmtlich ungleichartig sind, und von denen zwei untereinander schiefwinklig, beide aber gegen die dritte rechtwinklig geneigt sind, so z. B. die schiefe Rhombensäule.

6) das ein- und eingliedrige (auch das anorthotype und triklinoëdrische genannt), dessen Formen durch drei Axen, die sämmtlich ungleichartig und untereinander schiefwinklig geneigt sind, z. B. die schiefe Rhomboïdsäule.

(Eine ausführliche und fassliche Belehrung über die verschiedenen Krystallformen der Körper findet man in den Elementen der Krystallographie von *G. Rose*. 2. Aufl. Berlin 1838.)

Zuweilen können Körper in verschiedenen, von einander unabhängigen, daher verschiedenen Krystallisations-Systemen angehörenden Formen krystallisiren. Man nennt solche Körper dimorph oder auch heteromorph (z. B. Schwefel, kohlensaurer Kalk). — Krystallisationsfähige Körper von ähnlicher stöchiometrischer Constitution haben gewöhnlich eine gleiche Krystallform, und werden daher in solchem Falle isomorph genannt. Die Erscheinung selbst heisst Isomorphie oder Isomorphismus (von ἴσος, gleich, und μορφη, Gestalt); *Mitscherlich* hat sie zuerst in ihrem Zusammenhange kennen gelehrt. Derselbe berühmte Naturforscher hat auch gezeigt, dass krystallisirte Körper, welche nicht zum regulären Krystallisationssysteme gehören, die eigenthümliche Erscheinung darbieten, dass sie beim Erwärmen nicht, wie sonst bei allen Körpern der Fall ist, nach allen Richtungen gleich, sondern in einer Richtung ihr Volum mehr verändern als in einer andern, daher auch das Zerspringen oder Verknistern vieler Krystalle beim Erwärmen. Das Verknistern des in Formen des regulären Systems krystallisirenden Kochsalzes wird durch eine andere Ursache bedingt, nämlich durch die durch die Erhitzung bedingte plötzliche Vergasung des zwischen den einzelnen kleinen Krystallen, woraus der grössere zusammengesetzt ist, eingeschlossenen Wassers.

§. 7.

c. Bezüglich ihrer Verhältnisse zur Wärme.

Der Cohäsionskraft entgegen wirkt, wie aus dem vorhergehenden §. hervorgeht, die Wärme, und zwar in dem Maasse, dass durch allmählig gesteigerte Erwärmung aller Zusammenhang zwischen den kleinsten Theilen des starren Körpers so weit aufgehoben werden kann, dass derselbe tropfbarflüssig und endlich elastischflüssig wird. Doch giebt es auch Körper, welche bis dahin noch durch keine, noch so weit gesteigerte, Erhitzung haben geschmolzen oder verflüchtigt werden können. Man nennt diese Körper, zu denen unter andern Kohlenstoff, Bor, Kiesel und einige Metalle gehören, unschmelzbar. Diejenige Temperatur, wobei starre Körper aus dem starren Zustande in den flüssigen übergehen, wird der Schmelzpunkt genannt; es ist derselbe für die einzelnen Körper eben so verschieden, als wie bei den flüssigen Körpern der Siedepunkt.

Die Wärmemengen, welche erfordert werden, um die Temperatur chemisch verschiedener Körper bis zu einem und demselben Punkte zu erheben, weichen untereinander ab; sie stehen in keiner bekannten Beziehung zu der

Höhe des Siede- oder Schmelzpunkts der einzelnen Körper und werden nur bedingt durch das respektive Fassungsvermögen der Körper für die Wärme, welches für einen jeden Körper ein verschiedenes sein kann. So wird die Wärmemenge, welche hinreicht, ein Pfund Quecksilber von 0° bis zu seinem Siedepunkte, d. h. bis zu 356° zu erhitzen, die Temperatur eines gleichen Gewichts Wassers nur bis zu etwa 11° erhöhen, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man 1 Pfund siedend heisses Quecksilber schnell mit 1 Pfund Wasser von bestimmter Temperatur vermengt. Man nennt dies die Wärmecapacität der Körper, und sagt mithin, dass das Wasser eine 33mal grössere Wärmecapacität besitze, als das Quecksilber. Die aufgenommene Wärme bezeichnet man als specifische Wärme und setzt, um einen vergleichenden Maasstab zu haben, die specifische Wärme des Wassers gleich 1. Die specifische Wärme des Quecksilbers, in Zahlen ausgedrückt, würde demnach den Werth von 0,03 haben; bezieht man aber die verschiedenen Wärmecapacitäten der einzelnen Körper nicht auf die Masse, sondern auf das Volum, oder, was dasselbe ist, nicht auf gleiche Gewichtstheile, sondern auf gleiche Raumtheile, so erhält man die relativen Wärmecapacitäten, welche sich auch ergeben, wenn die specifischen Wärmecapacitäten mit den respectiven specifischen Gewichten multiplicirt werden, also bei Quecksilber = 0,03 + 13,5 = 0,44, das heisst mit andern Worten: die Wärmemengen, welche erforderlich wären, um gleiche Maasstheile Wasser und Quecksilber bis zu 100° C. zu erhitzen, würden sich zueinander verhalten = 100 : 44.

Aendert ein Körper durch Zuführung von Wärme seine Aggregationsform, so absorbirt er dabei eine bestimmte Menge von der zugeführten Wärme, welche in chemische Vereinigung mit dem Körper tritt und nicht weiter, weder durch das Gefühl, noch mittelst des Thermometers, wahrgenommen werden kann. Man nennt diese absorbirte Wärme, deren Quantität für verschiedene Körper auch eine verschiedene ist, gebundene oder auch latente Wärme. Werden z. B. 1 Pfund Eis von 0° und 1 Pfund Wasser von 75° miteinander vermischt, so schmilzt das Eis und die flüssige Mischung zeigt am Thermometer 0°; jene 75° Wärme sind also aufgewandt worden, um das Eis aus dem starren in den flüssigen Zustand überzuführen. Wird 1 Pfund feingeschabtes Wachs, dessen Temperatur 0° beträgt, mit 3 Pfund Wasser von 97° gemengt, so schmilzt das Wachs und die Mischung zeigt am Thermometer 67°; es sind demnach 23° Wärme verschwunden oder latent geworden. Kehrt der flüssige Körper in den starren Zustand zurück, so wird diese gebundene Wärme wieder frei und kann durch das Gefühl oder an ihren erwärmenden Wirkungen wahrgenommen werden; denn mischt man 1 Pfund geschmolzenes Wachs von 67° mit 3 Pfund eiskaltem Wasser, so erstarrt das Wachs, und das Gemisch zeigt nicht 16,75°, sondern 22,75° Temperatur. Uebergiesst man 1 Pfund fein geriebenes krystallisirtes Glaubersalz mit 2 Pfund Wasser von + 15°, so wird das Glaubersalz aufgelöst, aber gleichzeitig fällt auch die Temperatur des Gemisches bis nahe auf den Nullpunkt herab, was daher rührt, dass das starre Glaubersalz und das darin enthaltene starre Krystallwasser, um flüssig zu werden, eine gewisse Quantität Wärme bedürfen, welche sie den mit ihnen in Berührung kommenden Körpern entziehen. Uebergiesst man dagegen 1 Pfund zerfallenes wasserleeres Glaubersalz mit gleichviel Wasser ebenfalls von 15° Temperatur; so wird das Wasser starr,

indem es vom Glaubersalz als Krystallisationswasser gebunden wird, und gleichzeitig entwickelt sich so viel Wärme, dass man das Gemisch kaum in der Hand zu halten vermag. Es wird also hier die gebundene Wärme des flüssigen Wassers zu freier Wärme und somit durch das Gefühl wahrnehmbar.

Bei dem Uebergange tropfbarflüssiger Körper in den dampfförmigen Zustand wird meistens sehr viel Wärme gebunden, und zwar um so mehr, je geringer die Dichtigkeit des entstehenden Gases. Das Wasser, welches unter den flüssigen Körpern den dünnsten Dampf erzeugt, bindet daher auch bei seiner Vergasung die meiste Wärme, nämlich gegen 550°, Alcohol und Aether weit weniger, und noch viel weniger Quecksilber, denn die Dichtigkeiten dieser Körper im elastisch-flüssigen Zustande verhalten sich zu der des Wasserdampfes wie 1,6; 2,6 und 7 : 0,62. In der That hat man auch gefunden, dass 1 Pfund siedend heisses Wasser $8\frac{1}{2}$ Pfund Eis von 0° zu schmelzen vermag; während bei Anwendung von Alcoholdampf die Menge des geschmolzenen Eises nur $\frac{1}{2}$ mal, bei Aether nur $\frac{1}{3}$ und bei Quecksilber $\frac{1}{9}$ so viel beträgt.

Die freie Wärme oder Temperatur eines Körpers wird zwar durch das Gefühl wahrgenommen, kann aber nur mittelst des Thermometers quantitativ genau bestimmt werden. Dieses Instrument selbst gründet sich auf die regelmässigen Veränderungen, welche die Wärme in den räumlichen Verhältnissen gewisser Körper veranlasst. Die Körper erleiden durch Erwärmung, ausser Schmelzung und Vergasung, noch eine dritte Veränderung, nämlich eine räumliche Ausdehnung, wobei übrigens der Aggregatzustand unverändert bleibt. Diese Ausdehnung ist nicht bei allen Körpern der Temperatur genau proportional, sondern wird gewöhnlich bei zunehmender Temperatur verhältnissmässig bedeutender. Am gleichförmigsten ist die Ausdehnung des Quecksilbers, wenigstens unter den flüssigen Körpern; man bedient sich daher gewöhnlich desselben zur Construction der Thermometer. Durch genaue Versuche hat man gefunden, dass das Quecksilber, wenn es in einer Glasröhre eingeschlossen aus gefrierendem in kochendes Wasser gebracht wird, eine Ausdehnung erleidet, welche $^1/_{55,5}$ von seinem ursprünglichen Raume beträgt; den niedrigsten Stand des Quecksilbers in der Röhre hat man daher Frost- oder Gefrierpunkt, auch Thaupunkt, und den höchsten Siedepunkt genannt, und den Abstand zwischen beiden in eine gewisse Anzahl Theile getheilt, die man Grade nennt. Da die Anzahl dieser Theile eine willkürliche ist, so sind auch verschiedene Eintheilungen üblich; die gewöhnlicheren sind die in **80**, **100** und **180** Grade. Die erstere wird nach *Réaumur* (oder *Deluc*), die zweite nach *Celsius*, die dritte nach *Fahrenheit* genannt. *Réaumur* und *Celsius* bezeichnen den Gefrier- oder Schmelzpunkt des Wassers mit **0°**, *Fahrenheit* dagegen mit + **32°**, den Siedepunkt mit **32** + **180** = **212°**; die Grade unter **0** werden bei allen Thermometern durch das Vorzeichen — (*minus*), die über **0** durch + (*plus*) unterschieden. Die Minusgrade der Fahrenheit'schen Skale beginnen natürlicherweise um so tiefer als bei *Réaumur* und *Celsius*, als **32** Fahrenheit'sche Grade Réaumur'sche und Celsius'sche Grade ausmachen, oder mit anderen Worten **0°** F. ist = — **14,22°** R. oder — **17,780°** C. Die Réaumur'sche oder Octogesimalskale ist besonders in Deutschland, die Celsius'sche oder Centesimalskale in Frankreich und Schweden, die Fahrenheit'sche in England üblich.

Man verwandelt die Réaumur'schen Grade in Celsius'sche durch Multiplication mit 1,25, und umgekehrt die letzteren in die ersteren durch Division mit 1,25.

15° R. sind demnach = 15 x 1,25 = 18,75° C.

22° C. - - = $\frac{22}{1,25}$ = 17,6° R.

Um Fahrenheit'sche Grade in Réaumur'sche zu verwandeln, muss man die ersteren durch 2,25 dividiren und von dem Quotienten 14,22 abziehen, z. B.

$$65^0 \text{ F.} = \left(\frac{65}{2,25} - 14,22\right) = 14,67^0 \text{ R.}$$

Sollen die Fahrenheit'schen Grade in Centesimalgrade verwandelt werden, so dividirt man mit 1,8 und subtrahirt dann 17,78. also:

$$65^0 \text{ F.} = \left(\frac{65}{1,8} - 17,78\right) \; 18,33^0 \quad \text{C.}$$

Will man umgekehrt Octogesimal- und Centesimalgrade in Fahrenheit'sche verwandeln, so müssen die ersteren mit 2,25, die zweiten mit 1,8 multiplicirt und zu dem gewonnenen Factor in beiden Fällen 32 addirt werden.

Da das Quecksilber bei + 356° C. kocht und bei — 39° C. gefriert, so sind dies natürlicherweise die äussersten Gränzen der Brauchbarkeit eines Quecksilberthermometers. Um Temperaturen zu bestimmen, welche höher oder tiefer als diese beiden Punkte sind, bedient man sich des Luftthermometers, da diese Flüssigkeit unter keinen bis dahin gekannten Verhältnissen ihre Aggregationsform ändert und auch, wie alle permanent-elastischen Flüssigkeiten, eine der Temperaturzunahme oder Abnahme sehr genau proportionale Ausdehnung und Zusammenziehung erleidet, welche für jeden Grad der hunderttheiligen Skale $\frac{1}{274}$ des Volums bei 0° beträgt. Zur Bestimmung sehr niedriger Temperaturen gebraucht man auch Weingeistthermometer, und für sehr hohe die Pyrometer, unter denen die brauchbarsten im Wesentlichen aus Platinstangen bestehen, deren Verlängerungen durch die Bewegung eines Zeigers gemessen werden können. Wo schon Angabe beträchtlicher Temperaturdifferenzen genügt, da bezeichnet man dieselben nach der Intensität des Lichtes, das ein der Wärmeeinwirkung ausgesetzter Körper verbreitet, mit den Ausdrücken: Kirschrothglühhitze (400° C.), lichte Rothgluth (600°), Weissglühhitze (1000°).

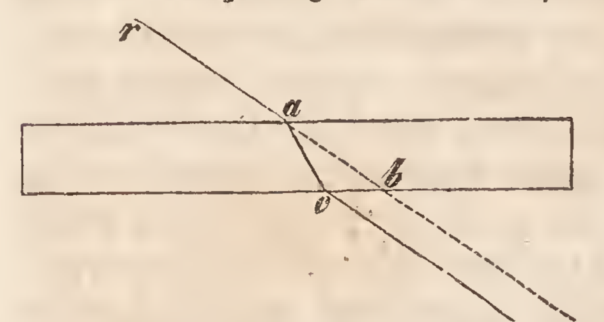
§. 8.

d. Bezüglich ihrer Verhältnisse zum Lichte.

Noch manche andere mehr oder weniger von der Aggregationsform oder Aggregationsweise (innerer Structur) abhängige Verschiedenheiten bieten die Körper in Bezug auf ihr Verhalten zum Lichte dar, dessen nähere Erörterung allerdings ganz in das Gebiet der Physik gehört, aber doch hier nicht ganz übergangen werden darf, insofern der Ausdruck dieses Verhaltens vielfach auch zur Charakterisirung der einzelnen Körper angewandt wird. — Licht bezeichnet dasjenige Etwas, welches wir als die Ursache des Sichtbarseins der Körper betrachten, daher nur durch das Auge wahrgenommen werden kann. Die Körper sind aber entweder selbst leuchtend oder erleuchtete; die ersteren haben die Quelle des Lichts in sich selbst, die letzteren sind an und für sich dunkel und erscheinen nur dadurch leuchtend, dass sie einen grössern oder geringern Theil des vom leuchtenden Körper empfangenen Lichtes wieder zurückgeben. Alle dunklen Körper können für eine gewisse Zeit selbst leuchtend gemacht werden, indem man sie gewissen Einflüssen unterwirft, und es wird dieses hervorgebrachte selbstständige Leuchten auf verschiedene Weise bezeichnet, je nach den dasselbe hervorbringenden oder begleitenden Umständen. Man nennt es z. B. Glühen, wenn es gleichzeitig von grosser Wärmeausstrahlung begleitet ist, Phosphorescenz, wenn die Lichtentwickelung von keiner wahrnehmbaren oder doch nur von sehr geringer Wärmeentwickelung begleitet ist. — Körper,

welche dem Lichte den Durchgang verstatten, heissen durchsichtige, und die ihn unterbrechen, undurchsichtige.

Das von einem leuchtenden Körper ausgehende Licht verbreitet sich von diesem aus in divergirenden gradlinigen Strahlen in den Raum fort, so lange es in demselben Mittel verweilt. Geht aber ein Lichtstrahl aus einem durchsichtigen Mittel in ein anderes von abweichender Dichtigkeit oder anderer chemischer Beschaffenheit in schiefer Richtung über, so wird er mehr oder weniger von seinem ursprünglichen Wege abgelenkt, gebrochen, und zwar entweder nach der auf dem Einfallspunkte gedachten graden Linie hin, oder davon abwärts, je nachdem das ablenkende Mittel dichter, oder weniger dicht als das ursprüngliche Mittel, aus dem der Strahl kommt, ist. Wenn z. B.



der Lichtstrahl *r* durch die Luft geht und bei *a* schief auf eine Glasplatte fällt, so wird er hiernach dem Lothrechten zu gebrochen, und geht nun in der Richtung *a c*, anstatt in der Richtung *a b* fortzugehen. Tritt der Strahl bei *c* aus dem Glase in die Luft, also in einen dünnern Körper, so wird seine Richtung wieder abgeändert, und zwar in diesem Falle vom Lothrechten abwärts. Man nennt diese Ablenkung des Lichtes von seiner Richtung die Brechung desselben, und die Eigenschaft der Körper, das durch sie hindurchgehende Licht zu brechen, Brechungsvermögen, oder die lichtbrechende Kraft der Körper, wobei gewöhnlich als Maassstab der Vergleichung die lichtbrechende Kraft der Luft = 1 gesetzt wird. Der Betrag der Brechung ist im Allgemeinen der Dichtigkeit eines Körpers proportional, bei brennbaren Körpern ist indess das Brechungsvermögen weit stärker, als es nach ihrer Dichtigkeit sein müsste; daher brechen z. B. Diamant, geschmolzener Phosphor, Bergnaphta und Wasserstoffgas das Licht stärker als andere durchsichtige Körper*). Der senkrecht in ein durchsichtiges Medium eindringende Strahl geht ungebrochen durch. Gewisse durchsichtige Körper, so alle Krystalle, welche nicht zum regulären Krystallisationssysteme gehören, und mehre nicht krystallinische organische Materien brechen die Lichtstrahlen doppelt, d. h.

*) Wallaston benutzte das Brechungsvermögen einiger Körper zur Erforschung ihrer Reinheit; bezeichnete er z. B. das Brechungsvermögen des reinen Nelkenöls durch die Zahl 1535, so ergab sich das Brechungsvermögen eines unreinen Nelkenöls zu 1498, also viel geringer. — So wünschenswerth es übrigens wäre, in diesen und andern ähnlichen Fällen, wo die Chemie meistens nur zweideutige und mangelhafte Mittel zur Erkennung der Aechtheit und Güte der natürlichen organischen Erzeugnisse liefert, sichere aus dem physischen Verhalten dieser Körper entnommene Kennzeichen zu besitzen, so vorsichtig muss man doch in der Anwendung desselben sein, so lange sie nicht von allen Seiten geprüft worden sind. Eine solche allseitige Prüfung auch des physischen Verhaltens dieser Körper zum Licht wäre aber um so interessanter, als in letztern Zeiten durch die analytischen Untersuchungen von Blanchet und Sell nachgewiesen worden ist, dass nicht allein viele isolirte ätherische Oele eine und dieselbe materielle, aber mit abweichenden physischen und chemischen Eigenschaften begabte, Grundlage haben, sondern dass auch viele derselben selbst nur natürliche Gemenge aus mehreren gleichartig zusammengesetzten (isomerischen) Oelen von abweichenden physischen und chemischen Verhalten sind, deren relative Quantitäten je nach den Witterungs- und Culturverhältnissen verschieden ausfallen können, wodurch aber auch anderseits Schwankungen in dem physischen wie in dem chemischen Verhalten des natürlichen Gemenges veranlasst werden dürften.

jeder Lichtstrahl, der sie trifft, wird beim Eintritt in dieselben in zwei gespalten, davon einer sich nach der verlängerten Richtung des einfallenden Strahles fortbewegt, der andere mit diesem einen Winkel bildet. Man nennt diese Erscheinung die doppelte Strahlenbrechung, und der rhomboidale Kalkspath, welcher sie am deutlichsten zeigt, heisst daher auch Doppelspath.

Die Brechung des farblosen Lichtes bei seinem Durchgang durch einen durchsichtigen farblosen Körper giebt uns ein Mittel an die Hand, es in seine Bestandtheile zu zerlegen. Der farblose Lichtstrahl besteht nämlich aus mehreren einzelnen verschieden gefärbten Strahlen, von denen jeder eine verschiedene Brechbarkeit besitzt, so dass sie beim Heraustritt aus einem brechenden Mittel auseinander gerückt werden und nun unter der einem jeden eigenthümlichen Färbung isolirt erscheinen. Man nennt diese Erscheinung die Farbenzerstreuung, und den farbigen Fleck, welcher entsteht, wenn die farbigen Strahlen von einer weissen Fläche aufgefangen werden, das Farbenbild. Diese Farben sind nach der Reihefolge ihrer Brechbarkeit roth, orange, gelb, grün, blau (indig), violett; man nennt sie auch prismatische Farben, weil ein gläsernes Prisma die Erscheinung der Farbenzerstreuung am ausgezeichnetsten zeigt.

Aus dieser Zerlegung des farblosen Lichtes in verschiedenartig gefärbtes hat man gefolgert und durch mannigfaltige Versuche bewiesen, dass die Farben, unter denen die natürlichen Körper unsern Sinnen sich darbieten, nicht in etwas den Körpern Eigenthümlichem bestehen, sondern abhängig sind von dem auf dieselben fallenden Lichte, gegen dessen ungleichartige Bestandtheile die verschiedenen Körper verschiedene Grade der Anziehung äussern, wodurch es geschieht, dass einige von ihnen mehr oder weniger vollständig verschluckt oder hindurch gelassen, andere zurückgeworfen werden und in uns durch den Sinn des Gesichts die Empfindung der verschiedenen Farben erregen. Dieses verschiedene Verhalten der Körper zu den farbigen Bestandtheilen des farblosen Lichtes ist übrigens nicht blos abhängig von der chemischen Beschaffenheit der Körper, sondern auch von ihrer Structur, woher es auch kommt, dass ein und derselbe chemische Körper unter sehr abweichenden Färbungen dem Gesichtssinne sich darbieten kann, so z. B. Jod- und Schwefelquecksilber, Schwefelantimon und Eisenoxyd.

Licht, welches unter einem gewissen Winkel reflectirt ist, eben so auch doppelt gebrochenes Licht, hat neue Eigenschaften erlangt, welche es von dem gewöhnlichen Lichte, das unmittelbar von leuchtenden Körpern ausstrahlt, unterscheiden. *Malus*, der Entdecker dieser Erscheinung, hat das also modificirte Licht polarisirtes Licht genannt, indem nämlich gewisse Eigenschaften, die es angenommen hat, anzuzeigen scheinen, dass seine Strahlen wie eine Magnetnadel Stellen (Pole) haben, die mit eigenthümlichen Kräften begabt sind. Zu diesen neu angenommenen Eigenschaften gehört auch folgendes Phänomen, welches insofern ein chemisches Interesse besitzt, als es von *Biot* ursprünglich als Reagens empfohlen wurde, um die Gegenwart oder Abwesenheit gewisser der gewöhnlichsten Bestandtheile der Pflanzensäfte, wie z. B. Rohrzucker, Traubenzucker, Gummi, zu entdecken, und es auch Veranlassung zur Benennung einer gegenwärtig als Heilmittel angewandten Substanz, des Dextrins, gegeben hat. Lässt man durch Reflection von einem schwarzen Spiegel polarisirtes Licht durch die Luft und von da durch eine

Turmalinscheibe gehen, deren ebene Flächen mit der Krystalaxe dieses Minerals parallel sind, und betrachtet den Spiegel durch die Turmalinscheibe, während man diese umdreht, so sieht man nach $\frac{1}{4}$ Umdrehung, dass alles Licht absorbirt und das Feld dunkel ist; nach noch $\frac{1}{4}$ Umdrehung wird es wieder klar, nach einer andern $\frac{1}{4}$ Umdrehung dunkel, und zuletzt, wenn die Scheibe in ihre erste Richtung kommt, wird es wieder klar. Lässt man das Licht, anstatt durch die Luft, durch eine Flüssigkeit gehen, so bieten sich gewisse Veränderungen dieses Phänomens dar, je nach der Individualität der angewandten Flüssigkeit. Statt dass das Licht durch $\frac{1}{4}$ Drehung verschwindet, entstehen schöne Regenbogenfarben, die in einer gewissen Ordnung einander folgen, und dabei findet der Umstand statt, dass diese Ordnung entsteht bei einer Substanz, wenn die Turmalinscheibe nach Rechts, bei einer andern, wenn sie nach Links gedreht wird, und man sagt, dass die Polarisationsebene nach Rechts oder nach Links gewendet werde, je nachdem durch Drehen nach Rechts oder nach Links in dem eintretenden Farbenwechsel eine gewisse Ordnung entsteht. Die Anzahl der Grade, um welche die Turmalinscheibe gedreht werden muss, um die Entstehung einer gewissen Farbe zu veranlassen, ist für verschiedene Substanzen verschieden; so verhält sich z. B. das Drehungsvermögen des Dextrins zu dem des Zuckers = **100 : 43**. Auch hat die Concentration der Flüssigkeit Einfluss darauf, so dass Biot Anfangs glaubte, dieses Verhalten znr Ausmittelung des Zuckergehaltes in Flüssigkeiten, wie z. B. im Runkelrübensaft, anwenden zu können, und zu diesem Behufe eine Tabelle construirte, worauf die Anzahl von Graden, um die der Turmalin zur Hervorbringung derselben Wirkung gedreht werden müsste, die Anzahl von Procenten an Zuckergehalt in der Flüssigkeit anzeigen sollte. Dies erwies sich aber bald als unzulässig (vgl. Annal. d. Pharm. IX. **145**, wo eine leichtfassliche, durch Abbildung erläuterte Darstellung des in Rede stehenden Phänomens gegeben ist).

§. 9.

e. Bezüglich ihres absoluten Gewichts. Die Menge der Materie, welche einen gegebenen Raum erfüllt, wird die Masse, und der erfüllte Raum das Volum des Körpers genannt. Die Masse eines Körpers wird nach seinem Gewicht d. h. nach dem Drucke, den es auf seine horizontale Unterlage vermöge seiner Schwere oder seines Bestrebens, sich in Folge der Anziehungskraft der Erde dieser zu nähern, ausübt, geschätzt, und wird hierbei keine Rücksicht auf die Grösse des vom Körper eingenommenen Raumes genommen, so heisst das gefundene Gewicht das absolute Gewicht des Körpers. Dieses bestimmt man dadurch, dass man ein beliebiges Gewicht als Einheit annimmt, und mittelst Abwägens findet, wie vielmal diese Einheit in dem zu untersuchenden Gewichte enthalten ist.

In physikalischen und chemischen Schriften bedient man sich meistens der französischen oder metrischen Maass- und Gewichtsbestimmungen. Diesem Maass- und Gewichtssysteme liegt nämlich ein Längenmaass zum Grunde, welches Mètre (Meter) genannt wird, und von der Grösse der Erde hergenommen ist, denn dessen Länge soll gleich sein dem zehn millionsten Theile eines nördlichen Erdmeridianquadranten oder **443,2956** Pariser Linien ältern französischen Maasses. Durch Multiplication und Division mit **10,100,1000** werden Ueber- und Unterabtheilungen des Meters gebildet, und durch Vorsetzung im ersten Falle von griechischen, im zweiten von lateinischen Zahlwör-

tern bezeichnet. So bedeutet Dekameter 10, Hektometer 100, Kilometer 1000, Decimeter $\frac{1}{10}$, Centimeter $\frac{1}{100}$ und Millimeter $\frac{1}{1000}$ Meter. — Das Gewicht eines Kubikcentimeters (d. h. eines Würfels, dessen jede Seite ein Quadratcentimeter Fläche hat) Wassers bei 4,1° C. im luftleeren Raume gewogen, bildet unter dem Namen Gramme die Grundeinheit des Gewichtes, dessen Ueber- und Unterabtheilungen in ähnlicher Weise wie beim Meter gebildet und bezeichnet werden, als: Dekagramme = 10, Hektogramme = 100, Kilogramme = 1000, Decigramme = $\frac{1}{10}$, Centigramme = $\frac{1}{100}$. Milligramme = $\frac{1}{1000}$ Gramme. Die Einheit des Hohl- oder Kubikmaasses heisst Litre (Liter), und ist ein hohler Würfel, dessen jede Seite 10 Centimeter hat, daher 1000 Kubikcentimeter oder 1000 Grammen Wasser fasst.

In Preussen wurde durch eine Verordnung vom 16. Mai 1816 der 66ste Theil des Gewichtes eines preussischen oder rheinländischen Kubikfusses destillirten Wassers im luftleeren Raume*) und bei + 15° R. gewogen, unter dem Namen Pfund als Einheit des Gewichtes, die Länge des Fusses aber = der Länge von 139,13 Pariser Linien oder 313,79 Millimeter festgesetzt, und derselbe in 12 Zoll zu 12 Linien getheilt, woraus hervorgeht, dass der Kubikfuss 12. 12. 12 = 1728 Kubikzoll enthält, und ein Kubikzoll Wasser bei + 15° R. 293,33 Grane (= 17,864 Grammen) wiegen müsse. Der Raum, den 64 Kubikzoll Wasser einnehmen, bildet unter dem Namen Preussisches Quart die Einheit des Maasses, und es wiegt demnach 1 Quart reines Wasser bei + 15° R. $293\frac{1}{3} \times 64$ Grane oder 39 Unzen 57 Grane, wozu aber eigentlich beim Wägen in der Luft ungefähr $\frac{1}{800}$ des Ganzen, oder 22 Grane addirt werden müssen. Ein Preussisches bürgerliches Pfund enthält 7680 Grane oder 467,71131 Gramme; ein Medicinalpfund = $\frac{3}{4}$ Pfund bürgerlichen Gewichts = 5760 Grane, = 350,78348 Grammen.

Demnach ist:

1 Meter	=	3,186199	Pr. Fuss oder 38,23 Pr. Zoll.
- Decimeter	=	3,82349	- Zoll.
- Centimeter	=	4,58813	- Linien.
- Millimeter	=	0,4588	- -

*) Durch die gewöhnlichen Wägungen in der Luft erfährt man nämlich streng genommen nicht das wahre absolute Gewicht der Körper, denn jeder Körper verliert, wenn er in irgend einem Medium gewogen wird, so viel von seinem absoluten Gewicht, als das Gewicht eines seinem Volum gleichen Volums dieses Mediums, folglich hier der Luft, beträgt, *minus* jedoch den Gewichtsverlust, welchen das Gewichtsstück bei der Wägung ebenfalls selbst erleidet. Da nun eine Wägung im luftleeren Raume nicht möglich ist, so muss das Resultat einer solchen Wägung durch Rechnung aus dem Resultate der Wägung in der Luft ermittelt werden. Z.B. der gewogene Körper sei 1 Kubikfuss Wasser, und das Gewichtsstück bestehe aus Messing, dessen specifisches Gewicht 7,8 betrage. Man habe bei der Wägung in der Luft das Gewicht des Wassers einer gewissen Grösse entsprechend gefunden, so muss natürlicher Weise diese Grösse um so viel weniger als die wirkliche Grösse betragen, als 1 Kubikfuss Luft bei 15° R. wiegt, nämlich 2,68448 Loth, wofern man keine Rücksicht auf den Gewichtsverlust des Gewichtsstückes nehmen wollte. Aber dies darf bei genauer Wägung nicht vernachlässigt werden, folglich dürfen zu der gefundenen Grösse nicht ganz 2,68448 Loth, sondern 2,68448 Loth *minus* das Gewicht einer dem Volum des messingenen Gewichts entsprechenden Volums Luft addirt werden. Dieses letztere Gewicht ergiebt sich aber, wenn das spec. Gewicht des Messings, oder des als Gegengewicht dienenden Materials überhaupt, mit 770 (dem spec. Gewicht des Wassers im Verhältniss zur Luft) multiplicirt und mit dem Factor dann in 2,68448 dividirt wird.

1 Gramme	=	16,4204	Pr. Grane.
- Decigramme	=	1,64204	- -
- Centigramme	=	0,164204	- -
- Milligramme	=	0,0164204	- -
- Dekagramme	=	164,204	- -
- Hektogramme	=	1642,040	- -
- Kilogramme	=	16420,400	- - oder 2,138 Preussische

Pfund oder 34 Unzen 103$\frac{1}{5}$ Preuss. Grane Medicinalgewichts. 1 Liter ist = 0,87338 Preuss. Quart oder = 55,89367 Preuss. Kubikzoll, 100 Preuss. Quart = 114,5 Liter.

Der Wiener Fuss ist etwas grösser als der Preussische, nämlich = 316,1 Millimeter, und wird ebenfalls eingetheilt in 12 Zoll zu 12 Linien. Ein Wiener Pfund gleicht 560,0122 Grammen, das Medicinalpfund ist ebenfalls um $\frac{1}{4}$ kleiner und gleicht demnach 420 Grammen, 1 Gramme ist aber = 13,714 Grane des Wiener Gewichts. Ein Wiener Kubikzoll Wasser wiegt bei + 4,1° C. im Vacuo 18,285 Grammen oder 250,56 Wiener Grane, 1 Kubikfuss also 56 Pf. 12 Loth 172,18 Grane, und ein Wiener Maass = 2 Pf. 16 Loth 197 Grane Wiener Gew. — Der Baiersche Fuss mit Duodecimaleintheilung ist = 0,29186 Meter; der Würtembergische Fuss mit Decimaleintheilung = 0,28649 Meter; der Schwedische Fuss mit Decimaleintheilung = 0,296877 Meter; 1 Meter also = 33,6812 Decimalzoll, und es wiegt ein Schwedischer Decimalkubikzoll Wasser bei 4, 1° C. im Vacuo demnach 26,145 Grane; 1 Schwedische Kanne = 100 Decimalkubikzoll. Der Englische Fuss mit Duodecimaleintheilung ist = 0,3047946 Meter, 1 Meter also = 39,37 Englische Zoll und 1 Englischer Kubikzoll Wasser bei + 4, 1° C. im Vacuo = 16,387 Gramme. Eine englische Gallone ist = 4,543 Liter oder = 3$\frac{30}{31}$ Preussische Quart. Der Russische Fuss ist ebenfalls in 12 Zoll, der Zoll aber in 10 Linien eingetheilt, sonst aber vollkommen dem Englischen gleich. Die Einheit des Russischen Gewichtes ist das Pfund, welches dem Gewichte von 25 Kubikzoll destillirtem Wasser bei + 10° C. und 30 Zoll Barometerstand gleich sein soll, und sonach sehr nahe 409$\frac{1}{4}$ Grammen entspricht. Es wird in 32 Loth zu 3 Solotnik eingetheilt. Als Normalmaass für Flüssigkeiten ist in Russland das Wedro zu betrachten, welches gesetzlich 740 Kubikzoll reines Wasser bei + 10° C. und 30 Zoll Barometerstand beträgt, also 30 Russische Pfunde. 1 Wedro ist = 12,29 Litern. Es wird in 10 Stofe zu 10 Tscharken getheilt. Ueber das speciellere Verhältniss des Preussischen Medicinalgewichts zu den verschiedenen Medicinalgewichten anderer Länder vergleiche man die §. 35 beigegebene Tabelle.

§. 10.

f. Bezüglich ihres specifischen Gewichts.

Das Verhältniss der Masse oder des absoluten Gewichtes eines Körpers zu seinem Volum giebt die Dichtigkeit oder das specifische Gewicht des Körpers zu erkennen. Jemehr Masse oder wiegende Theile von einem Körper in einen gegebenen Raum gehen, desto dichter ist derselbe, oder desto grösser ist sein specifisches Gewicht. Dichtigkeit oder specifisches Gewicht sind aber relative Begriffe. Man kann daher nicht von dem specifischen Gewichte eines Körpers an sich, sondern nur in Vergleichung mit dem eines andern sprechen. Es ist angenommen worden, das Volum und das specifische Gewicht des Wassers = 1, und als Einheit zu setzen, und darnach giebt man gewöhnlich die specifischen

Gewichte der festen und flüssigen Körper an. Für die in viel höherem Grade ausgedehnten gasförmigen Körper nimmt man das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft oder auch des Sauerstoffgases als Einheit an. Indem aber die Wärme alle Körper ausdehnt, somit ihr specifisches Gewicht im umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Volum vermindert, so ist es auch zur genauen Bestimmung des specifischen Gewichts nothwendig, dabei von einer bestimmten Temperatur auszugehen, und man wählt hierzu bei Anwendung der **100**theiligen Scala für feste und flüssige Körper gewöhnlich die Temperatur von + **4,1**°, weil bei eben dieser Temperatur das Wasser die grösste Dichtigkeit besitzt. Wenn aber zur Zeit des Versuchs diese Temperatur nicht stattfindet, wie es mehrentheils der Fall sein dürfte, so ist es nothwendig, der Angabe der gefundenen Resultate entweder die zur Zeit herrschende Temperatur beizufügen, oder das gefundene Resultat auf die Normaltemperatur zurückzuführen.

Zur Erforschung des spec. Gewichts der Körper befolgt man verschiedene Methoden, je nach der Beschaffenheit des fraglichen Körpers, nämlich:

a. Feste, in Wasser unlösliche oder nicht merklich lösliche Körper.

α. Schwerer als Wasser und cohärent.

Man bestimmt das absolute Gewicht des Körpers, wiegt ihn dann in Wasser, bestimmt den Gewichtsverlust, und dividirt damit in das absolute Gewicht, nachdem man jedoch zuvor zu diesem absoluten Gewichte $\frac{1}{770}$ von jenem Gewichtsverluste zugerechnet hat*).

β. Leichter als Wasser und cohärent.

Wenn der Körper leichter ist als Wasser, daher in diesem nicht untersinkt, so befestigt man ihn an einen schweren Körper, dessen Gewichtsverlust beim Abwägen in Wasser man zuvor ermittelt, zieht diesen dann vom gesammten Gewichtsverlust ab, und verfährt mit dem Reste wie oben.

γ. Pulverig.

Man nimmt ein Glasgefäss, welches eine bestimmte und bekannte Gewichtsmenge Wasser fasst, setzt es auf eine Tarirwage, schüttet eine beliebige Menge von dem pulverigen Körper hinein, bestimmt dessen absolutes Gewicht, füllt nun den übrigen Raum des Gefässes mit Wasser voll, und dividirt mit dem *minus* des Wassergehaltes in das absolute Gewicht des pulverigen Körpers. Diese Methode ist jedoch nicht sehr genau, wegen der dem Körper adhärirenden Luft.

b. Im Wasser lösliche Körper.

Man verfährt wie unter α angegeben, nur dass man die Abwägung nicht in Wasser, sondern in Weingeist oder Terpentinöl von bekanntem spec. Gewicht ausführt, das absolute Gewicht des gewogenen Körpers, dann mit dem spec. Gewicht der Flüssigkeit multiplicirt, und endlich den erhaltenen Factor mit dem Gewichtsverlust dividirt.

c. Flüssige Körper.

Zur Bestimmung des spec. Gewichts von tropfbaren Flüssigkeiten bedient man sich entweder eines ein bestimmtes Gewicht reines Wasser haltenden Fläschchens, eines Gewichts- oder Volumareometers, oder auch, in Ermangelnng aller dieser Instrumente, eines Glaswürfels, Glaspfropf, oder einer Glaskugel, welche man mittelst eines möglich feinen Gold- oder Platindrahts an die Schale einer gutziehenden Wage befestigt. Man bestimmt zuerst das absolute Gewicht des Glaskörpers, dann den Gewichtsverlust beim Abwägen im Wasser, endlich den Gewichtsverlust in der zu prüfenden Flüssigkeit und dividirt zuletzt mit dem ersten Gewichtsverlust in den letztern.

(Eine ausführliche fassliche Erläuterung der Principien, welche der Bestimmung des spec. Gewichts der Körper zur Grundlage dienen, sowie der hierbei vorkommenden durch die abweichenden Temperatur- und Druckverhältnisse bedingte Correctionen findet man in ***Otto's*** trefflicher deutscher Bearbeitung von ***Graham's*** Lehrbuch der Chemie.)

---

*) So viel beträgt nämlich das Gewicht eines dem Volum des gewogenen Körpers gleichkommenden Volums Luft, und somit auch die Grösse, um welche das absolute Gewicht des gewogenen Körpers kleiner befunden wurde, als es wirklich ist, wobei allerdings auf den Gewichtsverlust des Gewichtsstückes nicht Rücksicht genommen ist, welcher verhältnissmässig auch nur wenig beträgt.

§. 11.

g. Bezüglich ihrer Nichtzerlegbarkeit oder Zerlegbarkeit.

Die natürlich vorkommenden oder durch Kunst gewonnenen Körper sind entweder zerlegbar in Theile, welche einander materiell unähnlich sind, oder sie sind bis dahin noch keiner solchen Zerlegung fähig befunden worden. Diese letzteren werden einfache oder richtiger unzerlegte Körper (Elemente), die ersteren zusammengesetzte Körper genannt.

§. 12.

α. Unzerlegte oder einfache Körper.

Unzerlegter Körper kennen wir gegenwärtig 60—62. Einige derselben bieten die merkwürdige Erscheinung dar, dass sie unter denselben äussern Verhältnissen in mehreren durchaus verschiedenen Zuständen sich gestalten können, und diese verschiedene Eigenthümlichkeiten auch in viele Verbindungen, die sie mit andern Körpern eingehen, übertragen. Man bezeichnet diese Erscheinung mit dem Namen Allotropie, von ἀλλοτροπος, anders beschaffen; Beispiele der Art bieten u. a. Kohlenstoff, Kiesel, Schwefel.

§. 13.

β. Zerlegbare oder zusammengesetzte Körper.

Die zerlegbaren oder zusammengesetzten Körper sind weit zahlreicher und werden zunächst unterschieden in mechanische Gemenge und chemische Verbindungen. In den Gemengen lassen sich in den häufigsten Fällen schon durch den Sinn des Gesichts die einzelnen ungleichartigen Gemengtheile erkennen und nicht selten schon auch durch einfache mechanische Mittel von einander scheiden. — Bei den chemischen Verbindungen ist dieses nie der Fall.

In den Gemengen findet nie ein constantes procentisches Verhältniss zwischen den einzelnen Gemengtheilen statt, sondern es kann dieses mannigfaltige Abweichungen darbieten, ohne nothwendiger Weise eine Verschiedenheit der Species zu veranlassen. — Bei den chemischen Verbindungen stellen die relativen Quantitäts-Verhältnisse der Bestandtheile constante Grössen dar; jede Abweichung veranlasst die Entstehung eines neuen Körpers.

Die Eigenschaften von Gemengen lassen sich a priori aus den bekannten Eigenschaften der Gemengtheile ableiten, da sie aus diesen zusammengesetzt sind, während bei chemischen Verbindungen dies nie der Fall ist, und sehr oft die Eigenschaften dieser letztern denen der Bestandtheile durchaus entgegengesetzt sind. Eine chemische Verbindung ist daher durchaus ein neuer Körper, dessen Eigenthümlichkeiten nur auf dem Wege des Experiments sich erkennen lassen.

§. 14.

Eintheilung der einfachen Körper.

Wiewohl alle Stoffe, die zu einer Verbindung zusammentreten, auf die Eigenthümlichkeiten der letztern einen Einfluss ausüben, so ist diess doch in verschiedenen Graden der Fall: der eine Bestandtheil trägt mehr dazu bei, der Verbindung ihren bestimmten allgemeinen physikalischen Charakter zu ertheilen; der eine ist formender als der andere, welcher mehr als Grundlage dient. Man hat demnach in einer chemischen Verbindung einen activen und einen passiven Bestandtheil zu unterscheiden, und letzterer wird gewöhnlich das Radical genannt. Von dem erstern Bestandtheil ist der Name der

Gattung, zu welcher die Verbindung gehört, von dem letztern der Name der Art abgeleitet. Mit alleiniger Ausnahme des Sauerstoffes und des Fluors, welche in allen Verbindungen, die sie mit anderen Körpern eingehen, stets nur als formende Bestandtheile sich verhalten, können die chemischen Elemente in ihren wechselseitigen Verbindungen bald die eine, bald die andere Stelle einnehmen, je nach der Art des zweiten Bestandtheiles. Nichts desto weniger lassen sich doch die unzerlegten Körper in 3 Gruppen theilen, je nach der Stelle, welche sie in ihren zahlreichen Verbindungen vorzugsweis einnehmen. Die eine Gruppe bilden die Ametalle oder Oxygenoide, die zweite die Metalloide, die dritte die Metalle.

Die Ametalle oder Oxygenoide stellen in den Verbindungen, welche sie mit den Metallen und Metalloiden eingehen, stets das formende oder active Element dar. Sie sind vorzugsweise Säureerzeuger (daher der Name Oxygenoide).

Die Metalloide zeigen sich nur als Träger der Säuerung und sind ausserdem als Radicalbilder ausgezeichnet, d. h. sie erzeugen, indem sie sich unter einander vereinigen, Körper, welche in ihrem chemischen Verhalten die Metalle oder Ametalle nachahmen, uud welche man daher zusammengesetzte Säureerzeuger und zusammengesetzte Radicale nennt.

Die Metalle verhalten sich in ihren Verbindungen mit den Gliedern der ersten und zweiten Gruppe passiv und bilden in diesen Verbindungen die Grundlage, und zwar treten sie sowohl als Basen — als auch als Säuregrundlagen auf. Ersteres ist am häufigsten der Fall, daher man auch die Metalle vorzugsweise Basenbilder nennt.

Nachstehend folgt eine kurze Charakteristik der zur Zeit bekannten einfachen Stoffe.

§. 15.

Oxygenoide.

α. Säure- und Basenerzeuger (Corpora amphigenia).

αα. Säureerzeuger, welche aber selbst niemals als Säureradical auftreten (nicht säuerungsfähige Säureerzeuger).

Sauerstoff (Oxygenium). Farbloses, geruch- und geschmackloses Gas. Spec. Gew. 1,1057. In der Natur sehr verbreitet; frei als Gemengtheil der Luft (23 Proc.), Leben und Verbrennung in dieser bedingend, Bestandtheil des Wassers (88,9 Proc.) Von *Scheele* und *Priestley* 1774 erkannt und Feuer- und Lebensluft genannt, von *Lavoisier* für einen wesentlichen Bestandtheil aller Säuren gehalten und deshalb Oxygenium, Sauerstoff, genannt von ὀξύς, scharf, sauer, und γενναω, ich erzeuge. O = 100 oder = 8.

Fluor. In reiner Form noch unbekannt. Nicht sehr häufig, am häufigsten in Verbindung mit Calcium in dem seit langer Zeit bekannten und als flussbeförderndes Mittel bei gewissen hüttenmännischen Processen angewandten Flussspath (Spathum fluoricum), woher der Name Fluor, für welchen *Ampère* die Bezeichnung Phthor vorschlug, von φθόριος, zerstörend, weil es das Material jeglichen Gefässes angreift. F = 235,43 oder = 18,7.

ββ. Säureerzeuger, welche auch als Säureradical auftreten (säuerungsfähige Säureerzeuger).

Schwefel (Sulfur, θεῖον). Tritt in mehreren allotropischen Zuständen auf. Krystallisirt und zwar 1 und 1 axig (rhombisch) in durchscheinenden, hellgelben, wachsglänzenden, rhombischen Oktaëdern (Alpha-Schwefel, Sα); oder 2 und 1gliedrig (monoklinisch), in durchscheinenden, bräunlichgelben, schiefen rhombischen Säulen (Beta-Schwefel, Sβ); amorph,

als weiche, zähe, braune, durchscheinende Masse (Gamma-Schwefel, Sγ). Spec. Gew. von Sα 2,066, von Sβ 1,962, von Sγ 1,987. Schmilzt bei ungefähr 112° C., siedet bei ungefähr 400° C.; der Dampf (von Sγ) rothgelb, Spec. Gew. 6,634, von Sα = 2,211. — Brennbar. — Sehr verbreitet; frei und verbunden mit andern Elementen vorkommend; mit den Metallen die Kiese, Glanzen, und Blenden der Mineralogen bildend. Seit den ältesten Zeiten bekannt. S = 200 oder = 16.

Selen. Starr, roth oder bleigrau. Spec. Gew. 4,32. Schmilzt etwas über 100°, siedet bei ungefähr 700° C.; der Dampf gelb, nach faulem Rettig riechend, brennbar. Sehr selten, Begleiter des Schwefels, dem es sehr gleicht. Von *Berzelius* 1817 entdeckt. Der Name von σελήνη, Mond, weil es auch ein gewöhnlicher Begleiter des Tellurs (von tellus) ist. Se = 494,58 oder = 39,6.

β. mit den basenbildenden Metallen keine Basen, sondern neutrale, salzähnliche, Verbindungen erzeugend (Corpora halogenia).

Chlor. Grünlichgelbes (χλωρος, hiervon der Name), eigenthümlich riechendes, verdichtbares Gas. Spec. Gew. 2,44. In Wasser wenig löslich. Zerstört Farben und Gerüche, unathembar, nicht brennbar, ziemlich häufig, jedoch nie frei; vorzüglich in Verbindung mit Natrium im Kochsalz. Von *Scheele* 1774 zuerst dargestellt; von *Gay-Lussac, Thénard H. Davy* 1809 und 1810 zuerst als einfacher Körper erkannt. Cl = 442, 65 oder = 35,4.

Brom. Dunkelbraunrothe Flüssigkeit von eigenthümlichem höchst unangenehmen, dem des Chlors ähnlichem Geruch, zerstört auch, wie dieses, Farben und Gerüche, etwas mehr in Wasser löslich. Spec. Gew. 3. Erstarrt bei 25° C., siedet bei 47° C. Der Dampf ist dunkelorangeroth, unathembar, nicht brennbar, spec. Gew. 5,393. Selten, nie frei, in Verbindung mit Natrium und Magnesium als Begleiter des Kochsalzes. Von *Balard* 1826 im Meerwasser entdeckt. Der Name von βρωμος, übler Geruch. Br = 978,31 oder = 78, 2.

Jod. Starr, krystallisirt (rhombisches Oktaëder), dunkelgrau, metallisch-glänzend, spec. Gew. sehr nahe 5, von dem Chlor ähnlichem Geruch, aber schwächer, in Wasser sehr wenig löslich. Schmilzt bei 107° C., siedet bei 180° C. Der Dampf ist prachtvoll violett, daher der Name, von τὸ ἴον, das Veilchen. Spec. Gew. 8,7011. Sehr selten, nie frei, begleitet das Kochsalz in ähnlicher Weise wie Brom. Von *Courtois* 1811 entdeckt. J = 1580, 92 oder = 126,5.

Metalloide.

α. Organogene Metalloide (Metalloide, welche vorzugsweis die materielle organische Grundlage der organisirten Körper abgeben).

Wasserstoff (Hydrogenium). Farbloses, geruch- und geschmackloses, nicht verdichtbares Gas. Spec. Gew. 0,0691, also $14\frac{1}{2}$mal leichter als die Luft. Brennbar, nicht giftig. Sehr verbreitet, aber nie frei, mit Sauerstoff das Wasser bildend, daher der Name, von ὕδωρ, Wasser, und γεννάω, ich erzeuge. Von *Cavendish* und *Watt* 1781 entdeckt und wegen seiner Brennbarkeit brennbare Luft genannt. H = 12,5 oder = 1.

Stickstoff (Nitrogenium). Farbloses, geruch- und geschmackloses, nicht verdichtbares Gas. Spec. Gew. 0,972. Nicht brennbar, nicht giftig. Sehr verbreitet, vorherrschender Gemengtheil der Luft (77 Proc.), aber ohne Antheil an deren lebenerhaltender Function, daher der von *Lavoisier* gegebene Name Azot, von ζωή, Leben und α priv. Bestandtheil des Salpeters (νίτρον), daher der Name Nitrogen. Von *Rutherford* entdeckt. N = 175 oder = 14.

Kohlenstoff (Carbonium). Tritt frei in verschiedenen allotropischen Zuständen auf. *Krystallisirt* und zwar in Oktaëdern als Diamant (Alpha-Kohlenstoff, Cα), oder sechsgliedrig (3 und 1 axig, hexagonal) als Graphit (Beta-Kohlenstoff, Cβ); *nicht krystallisirt* (amorph) als Kohle (Gamma-Kohlenstoff, Cγ). Ausserdem sehr verbreitet in Verbindungen, besonders mit Sauerstoff in Kohlensäure, und in den organischen Körpern, von denen es einen nie fehlenden Bestandtheil ausmacht. In allen Zuständen höchst feuerbeständig, brennbar, Spec. Gew. als Diamant 3,5, als Graphit 1,8 — 2,09. Der Name von Carbo (Kohle) abgeleitet. C = 75 oder = 6.

β. Oryktogene Metalloide (Metalloide, welche vorzugsweis Bestandtheile von Mineralkörpern sind).

Phosphor. Starr, farblos und durchsichtig, oder weiss, roth oder schwarz und durchscheinend oder undurchsichtig, wahrscheinlich durch verschiedene allotropische Zustände (Pα, Pβ, Pγ) bedingt. Krystallisirbar in Rhombendodekaëdern. Der gewöhnliche gelblichweisse amorphe besitzt ein spec. Gew. = 2,089, schmilzt bei 40° C., siedet bei 290°, verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas, riecht knoblauchartig, höchst leicht entzündlich und brennbar, giftig. Leuchtet im Dunkeln, daher der Name von φῶς, Licht, und φέρω, ich trage. Nie frei, aber in Verbindungen sehr verbreitet, besonders im Mineralreiche und zwar im Zustande von phosphorsauren Salzen. Von *Brandt* in Hamburg 1669 entdeckt. P = 392 oder 31,4.

Kiesel (Silicium). Starr, dunkelbraunrothes Pulver ohne Metallglanz. Spec. Gew. über 1,850. Feuerbeständig, brennbar, aber in verschiedenem Grade, je nachdem es einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen oder nicht, wobei es wahrscheinlich in einen allotropischen Zustand übergeht. Sehr häufig, aber ausschliesslich in Verbindung mit Sauerstoff als Kieselsäure, wovon der Kieselstein (Silex) eine Art des Vorkommens ist, daher der Name. Von *Berzelius* wurde es zuerst 1823 frei dargestellt. Si = 277,31 oder 22,2.

Bor. Starr, dunkelgrünlichbraunes Pulver. Spec. Gew. grösser als 1,850, höchst feuerbeständig, brennbar. Selten, nicht frei, nur in Verbindung mit Sauerstoff als Borsäure, daher der Name. Von *Davy*, *Gay-Lussac* und *Thénard* 1807 und 1808 zuerst frei dargestellt. Bo = 136,2 oder = 10,9.

Metalle.

Die Benennung „Metalle" soll nach der Angabe von *Plinius* aus dem Griechischen abstammen und sich darauf beziehen, dass das Vorkommen eines Metalls nie vereinzelt ist, sondern dass die Gänge derselben hintereinander, μετ᾽ αλλα, gefunden werden. Bei der grossen Anzahl (48) bis jetzt bekannter Metalle ist es bei denselben noch mehr als bei den Nichtmetallen nothwendig, sie in gewisse Gruppen zu theilen, deren Glieder in gewissen gemeinsamen Eigenthümlichkeiten übereinstimmen, welche entweder von dem physischen oder dem chemischen Verhalten abgeleitet sind, nämlich:

A. Leichtmetalle.

(Leichter oder höchstens 4mal schwerer als Wasser.)

α. Alkalimetalle,

(zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, geben mit Sauerstoff ein in Wesser lösliches Oxyd (Alkali), dessen Auflösung scharf schmeckt, Curcume bräunt, Veilchensaft grünt u. s. w.)

Kalium (Potassium). Zinnweiss, weich, bei 0° spröde, krystallinisch. Spec. Gew. 0,865, schmilzt bei 55° C., verdampft in Rothglühhitze, Dampf grün; leicht entzündlich, sogar in Wasser. Ziemlich häufig, nie frei, meist oxydirt als Kali in Verbindung mit Säuren, besonders Kieselsäure in den Feldspathgesteinen. Von *Davy* 1807 zuerst dargestellt aus dem sogenannten Aetzkali (Kalihydrat), daher der Name. K = 490 oder = 39,2.

Natrium (Sodium). Dem Kalium äusserlich ähnlich. Spec. Gew. 0,972, schmilzt bei 90° C., bedarf zur Verdampfung ebenfalls einer höheren Temperatur, leicht entzündlich, auch im Wasser; häufig, nie frei, meist mit Chlor verbunden im Kochsalz, auch häufig oxydirt als Natron in Verbindung mit Säuren, besonders Kiesel-, Schwefel- und Kohlensäure. Die kohlensaure Verbindung führte ehemals den Namen Natron, wovon Natrium abgeleitet. Von *Davy* 1807 zuerst dargestellt, Na = 291 oder = 23,3.

Lithium. Den beiden vorhergehenden ähnlich. Sehr selten, nie frei, oxydirt in Verbindung mit Kieselsäure im Petalit, Spodumen und Lepidolith, worin es 1817 von *Arfvedson* entdeckt wurde. Der Name von λῖϑος, Stein, weil seine Verbindungen bis jetzt nur im Mineral- oder Steinreich angetroffen worden sind. Li = 80,37 oder 6,4.

Baryum. Silberweiss, etwas dehnbar, schmilzt vor dem Glühen, schwerflüchtig. Nicht sehr häufig, nur in Verbindung mit Sauerstoff als Baryt, besonders in Verbindung mit Schwe-

felsäure im Schwerspath (Spathum ponderosum), daher der Name, woraus zuerst ***Scheele*** 1774 den Baryt abschied und ihn als einen neuen Körper erkennend, Schwererde (Terra ponderosa), wegen seines hohen Spec. Gew., nannte. Das Baryum stellte zuerst ***Davy*** 1808 dar. Ba = 856,88 oder = 68,6.

Strontium. Dem Baryum ähnlich, aber schwerer schmelzbar. Noch seltener, nie frei, immer oxydirt, besonders in Verbindung mit Schwefelsäure im Coelestin und Strontianit, daher der Name, worin es von ***Hope*** 1792 entdeckt wurde. Das Metall von ***Davy*** dargestellt. Sr = 547,3 oder = 43,8.

Calcium. Den beiden vorhergehenden ähnlich und ebenfalls von ***Davy*** zuerst dargestellt. Sehr häufig, aber nie frei, meistens mit Sauerstoff in Verbindung mit Säuren, besonders mit Kohlensäure in Kalkstein, daher der Name. Ca = 250 oder = 20.

Magnesium (Talkium). Von ***Bussy*** 1829 dargestellt. Silberweiss, stark glänzend, hämmerbar. Ziemlich häufig, nie frei, meistens oxydirt als Magnesia, daher der Name, besonders in Verbindung mit Kohlensäure, und Kieselsäure im Talk, deren Eigenthümlichkeit 1755 von ***Black*** dargethan wurde. Mg = 158,35 oder 12,7.

β. Erdmetalle

(zersetzen das Wasser erst bei Siedehitze, liefern mit Sauerstoff ein in Wasser unlösliches, daher geschmackloses Oxyd, Erde).

Alumium (Argillium). Von ***Wöhler*** 1828 zuerst abgeschieden. Graues Pulver, unter dem Polirstahl zinnweissen Metallglanz annehmend. Sehr häufig, aber nur mit Sauerstoff verbunden als Alaunerde, besonders im Alaun, daher der Name, und im Thon, wurde zuerst von ***Margraf*** 1754 als eigenthümlich unterschieden. Al = 171,17 oder 13,7.

Beryllium (Glycium). Von ***Wöhler*** 1828 zuerst abgeschieden. Schwarzgraues Pulver, unter dem Polirstahl dunkeln Metallglanz annehmend. Sehr selten, nie frei, nur oxydirt mit Kieselsäure verbunden, als Beryllerde im Beryll (daher der Name) und Smaragd, und als solche 1798 von ***Vauquelin*** entdeckt. Be = 87,12 oder 6,5.

Zirconium. Von ***Berzelius*** 1824 dargestellt. Schwarzes Pulver, unter dem Polirstahl Eisenglanz annehmend. Sehr selten, nur oxydirt als Zirkonerde mit Kieselsäure verbunden im Zirkon, (daher der Name), welche zuerst 1789 von ***Klaproth*** als eigenthümlich erkannt wurde. Zr = 420,20 oder 33,6.

Norium. Gewisse Zirkone, besonders die Norwegischen, enthalten, nach ***L. Svanberg***, ausser Zirkonerde noch eine andere von dieser und den übrigen bekannten Erden verschiedene Erde, welche er *Norerde* und deren Radical *Norium*, von *Nore*, dem Genius von Norwegen, genannt hat. — Ausserdem hat noch derselbe in einem andern zirkonerdehaltigen Mineral, dem Eudialith, ausser Ceroxyd und dessen Begleitern, zwei andere Oxyde oder Erden, denen er noch keinen Namen gegeben hat, gefunden.

Thorium. Von ***Berzelius*** 1828 entdeckt und abgeschieden. Dunkelbleigraues Pulver. Sehr selten, nie frei, nur oxydirt als Thorerde in Verbindung mit Kieselsäure im Thorit (daher der Name) und Pyrochlor. Th. = 745 oder = 59,6.

Yttrium, Terbium, Erbium. ***Gadolin*** entdeckte 1794 in einem Mineral von Ytterby in Schweden, dem Ytterit (Gadolinit), eine eigenthümliche Erde, welche er Yttererde nannte. ***Wöhler*** stellte daraus 1828 ein Metall in metallglänzenden Schuppen dar. Neuerlichst hat ***Mosander*** gezeigt, dass diese Yttererde ein Gemeng ist von drei verschiedenen basischen Oxyden; dem Metall des am meisten basischen Oxyds hat er den Namen Yttrium gelassen, dem Metalle des weniger basischen Oxyds aber den Namen Terbium, des am wenigsten basischen Oxyds den Namen Erbium gegeben.

B. Schwer- oder Erzmetalle.

(4- bis 23mal schwerer als Wasser.)

α. Basische Schwermetalle,

(welche mit Sauerstoff vorzugsweise Basen erzeugen.)

Cer, Lanthan, Didym. ***Klaproth***, ***Berzelius*** und ***Hisinger*** entdeckten 1803 gleichzeitig in einem Mineral der Bastnäs-Grube, bei Riddarhytta, in Westmanland, ein neues Oxyd, welches der erste wegen der bräunlichen Farbe Ochroiterde (οχροσ, bräunlichgelb), die letzteren aber Ceroxyd, nach dem eben entdeckten Planet Ceres nannten. Das Mineral erhielt

den Namen Cerit. Das aus dem Oxyd dargestellte Metall war dunkelchocoladebraun, pulverförmig, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmend. *Mosander* wies 1839 nach, dass dieses Ceroxyd noch ein anderes Oxyd enthalte, welches er Lanthanoxyd nannte, das Metall Lanthan (von λανϑανεῖν, verborgen sein, weil es so lange übersehen worden war), und kurz darauf fand er noch ein drittes Oxyd, welchem er den Namen Didymoxyd gab, von διδυμοι, Zwillinge.

Zink. Wird bereits im 16. Jahrhundert von *Paracelsus* erwähnt. Bläulich weiss, stark glänzend, von grossblätterigem Gefüge; bei gewöhnlicher Temperatur brüchig, zwischen 100 und 150° C. sehr zähe und völlig geschmeidig. Spec. Gew. 6,8 bis 7,2; dehnt sich beim Erwärmen mehr als irgend ein anderes Metall aus, schmilzt bei 412°, siedet in Weissglühhitze, und lässt sich destilliren. Ziemlich häufig, nie frei, mit Sauerstoff und Säuren (Galmei) oder mit Schwefel (Blende) verbunden. Zn. = 412,5 oder 33.

Cadmium. 1818 von *Herrmann* und *Stromeyer* gleichzeitig im Galmei (καδμεια der Alten, daher der Name) entdeckt. Weiss, zähe, ziemlich weich und geschmeidig. Spec. Gew. 6,8, leichter schmelzbar und weit flüchtiger als Zink. Selten, nie frei, meistens oxydirt, aber auch geschwefelt. Cd = 696,77 oder 55,8.

Blei. Seit den ältesten Zeiten bekannt. Stark glänzend, sehr weich und geschmeidig. Spec. Gew. 11,4; schmilzt bei 322°. Nicht selten, meistens in Verbindung mit Schwefel (Bleiglanz) und Sauerstoff. Pb = 1294,5 oder 103,7.

Wismuth. 1546 zuerst von *Agricola* vom Blei unterschieden. Röthlichweiss, spröde, wenig hart, leicht krystallisirend (Würfel). Spec. Gew. 9,8; schmilzt bei 246°, giebt mit Zinn und Blei leichter schmelzbare Legirungen. Nicht häufig, meistens gediegen oder durch Schwefel vererzt (Wismuthglanz). Bi = 1330,3 oder 106.

Uran. Von *Klaproth* 1789 entdeckt und nach dem Planeten Uranus benannt, 1804 von *Péligot* rein dargestellt. Silberglänzend, etwas hämmerbar; schwer schmelzbar. Selten, nur in Verbindung mit Sauerstoff, besonders in der Pechblende als Uranoxyd-oxydul. U = 750 oder = 60.

Kobalt. Von *Brandt* 1733 metallisch dargestellt, stahlgrau, stark glänzend, hart und spröde, attractorisch. Spec. Gew. 8,7; schmilzt in Weissglühhitze. Nicht häufig, meistens in Verbindung mit Arsen (Speiskobalt) und Schwefel (Kobaltkies), seltner mit Sauerstoff in Verbindung mit Säuren. Dient besonders zur Fabrication der Smalte. Co = 367 oder = 29,5.

Nickel. Im Jahre 1751 von *Cronstedt* im Kupfernickel (Schwefelnickel) entdeckt. Silberweiss, geschmeidig, sehr schwer schmelzend, attractorisch. Spec. Gew. 8,8. Nicht häufig, meistens in Verbindung mit Arsen und Schwefel; selten in den Meteorsteinen fehlend. Dient zur Fabrication des Neusilbers. Ni = 369,68 oder 29,6.

Kupfer. Seit den ältesten Zeiten bekannt. Rothbraun, stark glänzend, sehr geschmeidig, schmilzt in Weissglühhitze, verbrennt mit grüner Farbe. Spec. Gew. 8,8 — 8,9. Nicht selten, gediegen, noch häufiger in Verbindung mit Schwefel und Sauerstoff, auch im Pflanzenreiche spurweis vorkommend. In älteren Zeiten war die Insel Cypern berühmt durch ihren Kupferbergbau, daher der Name (aes cyprium). Cu = 395,7 oder 31,7.

Quecksilber. Sehr lange bekannt. Silberweiss, flüssig. Spec. Gew. 13,56, erstarrt bei — 39°, siedet bei + 356°, ziemlich selten, nur im Mineralreiche, theils frei, theils mit Schwefel verbunden. Hg = 1250 oder = 100.

Silber. Seit den ältesten Zeiten bekannt. Sehr weiss und stark glänzend, sehr geschmeidig. Spec. Gew. 10,47 — 10,60, ziemlich strengflüssig. Nicht häufig, nur im Mineralreiche, theils frei, theils versetzt. Ag = 1350 oder = 108.

Platin. Zuerst 1741 von *Wood* aus Amerika nach Europa gebracht und 1762 von *Scheffer* als eigenthümliches Metall erkannt und beschrieben. Der Name ist von Platina, das Diminutivum vom spanischen Worte Plata, Silber. Grauweiss, sehr geschmeidig. Spec. Gew. 21,4—21,5. In Weissglühhitze schweissbar, im heftigsten Essenfeuer für sich unschmelzbar. Selten und gediegen, aber meistens mit kleinen Beimischungen von Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium, Eisen und Kupfer. Pt = 1233,5 oder = 98,8.

Palladium. Von *Wollaston* 1803 entdeckt und nach dem Planeten Pallas benannt. Im Aeusseren dem Platin höchst ähnlich, minder streng flüssig. Spec. Gew. 11,8 — 12,0. Sehr selten, Begleiter des Platins. Pd = 665,9 oder = 53,3.

Iridium. Von *Tennant* 1803 entdeckt. Silberweiss, stark glänzend, nicht schweissbar, auch im Sauerstoffgasgebläse unschmelzbar. Spec. Gew. 18,65 — 23,5. Sehr selten, Begleiter des Platin's. Der Name ist von Iris, Regenbogen, abgeleitet, wegen des sehr ausgezeichneten Farbenwechsels einiger seiner Auflösungen. Ir = 1233,5 oder 98,8.

Rhodium. Von *Wallaston* 1804 entdeckt und wegen der sehr schönen rothen Farbe einiger seiner Verbindungen also genannt. Silberweiss, spröde, sehr hart, nicht schweissbar, noch strengflüssiger als Platin. Spec. Gew. 11,0, Begleiter des Platin's, sehr selten, Rd = 651,4 oder 52,1.

Ruthenium. In neuester Zeit von *Claus* in Kasan in den Platinrückständen entdeckt, Weissgrau, metallglänzend.

β. Säurebildende Schwermetalle,

(welche mit Sauerstoff kein Oxyd mit deutlich ausgeprägtem basischem Verhalten, wohl aber Säuren bilden).

Gold. Sehr lange bekannt. Gelb, höchst geschmeidig, strengflüssig. Spec. Gew. 19,2 — 19,36. Sehr verbreitet, aber nur sparsam vorkommend, nur gediegen, theils frei, theils mit andern Metallen legirt. Au = 1243 oder = 99,6.

Osmium. 1803 von *Tennant* entdeckt und wegen des heftigen Geruches einer seiner Verbindungen mit Sauerstoff, der Osmiumsäure, also genannt (von οσμή, Geruch). Bläulich-grauweisse Farbe, spröde, unschmelzbar. Spec. Gew. 10,0 Sehr selten, Begleiter des Platin's. Os = 1244,5 oder = 99,7.

Tellur. 1782 von *Müller von Reichenstein* in siebenbürgischen Golderzen entdeckt und 1798 von *Klaproth* ausser Zweifel gesetzt und benannt. In Farbe, Glanz, Gefüge, Gewicht und Schmelzbarkeit dem Antimon ähnlich; in starker Rothglühhitze destillirbar, der Dampf entzündet sich an der Luft und brennt mit blauer Flamme. Sehr selten, gediegen und in Verbindung mit anderen Metallen. Te = 802,12 oder 64,2.

Arsen. Schon lange bekannt, regulinisch aber erst im 16ten Jahrhundert. Stahlgrau, stark glänzend, von blättrig-krystallinischem Gefüge, sehr weich und spröde. Spec. Gew. 5,8. Verflüchtigt sich bei 180° ohne zu schmelzen, riecht dabei nach Knoblauch. Nicht selten, sowohl frei als auch mit anderen Metallen, Schwefel und Sauerstoff verbunden. As = 470 oder 37,6.

Antimon. Schon lange bekannt, aber erst gegen Ende des 15ten Jahrhunderts von *Basilius Valentinus* regulinisch dargestellt; silberweis, mässig hart, sehr spröde, von blättrigem krystallinischem Gefüge. Spec. Gew. 6,8; schmilzt bei 425°, destillirt in Weissglühhitze über. Nicht selten, sowohl frei, als auch mit anderen Metallen und besonders mit Schwefel verbunden. Sb = 896,45 oder 64,6,

Titan. 1791 von *Gregor* im Titaneisen (Menakan, titansaures Eisenoxydul) und 1794 von *Klaproth* im Rutil (Titansäure) entdeckt. Krystallisirt, kupferroth, stark glänzend, spröde. Spec. Gew. 5,2 — 5,3, höchst streng flüssig. Sehr selten, nie frei, nur in Verbindung mit Sauerstoff. Ti = 303,66 oder 24,3.

Tantal (Columbium). 1801 von *Hatchett* in einem Mineral aus Columbia in Amerika und 1802 von *Ekeberg* in zwei vorher unbekannten Mineralien, dem Tantalit (tantalsaures Eisen- und Manganoxydul) und dem Yttrotantalit (tantalsaure Yttererde mit Eisen und Uranoxyd), entdeckt. Schwarzes metallisches Pulver, unschmelzbar; sehr selten, nur in Verbindung mit Sauerstoff. Ta — 1153,72 oder 92,4.

Niobium und *Pelopium.* Neuerlich hat *Rose* gezeigt, dass die aus dem Tantalit von Bodenmais in Bayern dargestellte Tantalsäure ausser dieser noch zwei andere Säuren enthält, die sich in verschiedenen ihrer Eigenschaften wesentlich von der Tantalsäure unterscheiden. Das Radical der einen dieser Säuren hat er *Niobium* (von Niobe, der Tochter des Tantalus), das Radical der andern *Pelopium* (von Pelops, dem Sohne des Tantalus) genannt.

Wolfram. (Scheele.) Von den Brüdern *d'Elhuyart* zuerst metallisch dargestellt aus der von *Scheele* 1784 in dem mit dem Namen Wolfram, auch Tungstein, bezeichneten Mineral (wolframsaure Kalkerde) entdeckten Wolfram- oder Tungsteinsäure. Eisengrau, spröde, sehr hart. Spec. Gew. 17,6; höchst streng flüssig. Selten, nur in Verbindung mit Sauerstoff. Wo = 1183 oder 94,8.

γ. Amphotere Schwermetalle

(welche in Verbindung mit Sauerstoff wohl charakterisirte Basen und Säuren liefern).

Zinn. Seit den ältesten Zeiten bekannt. Weiss, sehr weich, sehr geschmeidig, leicht schmelzbar (228° C.), sehr schwer flüchtig. Spec. Gew. 7,3. Nicht selten, nie gediegen, meistens in Verbindung mit Sauerstoff (Zinnstein); seltener mit Schwefel (Zinnkies). Sn. = 735,3 oder = 58,9.

Molybdän. Von *Scheele* 1778 als Bestandtheil eines bis dahin mit dem Graphit verwechselten Minerals, dem er den griechischen Namen des Graphits (*μολυβδαίνα*) beilegte, entdeckt und von *Hjem* zuerst metallisch dargestellt. Weiss, stark glänzend, spröde. Spec. Gew. 8,6. Sehr schwer schmelzbar. Sehr selten, nie frei, sondern mit Sauerstoff, z. B. im Gelbbleierz (molybdänsaures Bleioxyd), und noch häufiger mit Schwefel, z. B. im *Scheele*'schen Molybdän (Molybdänglanz oder Schwefelmolybdän), verbunden. Mo = 598,52 oder = 47,9.

Vanadin. 1801 von *del Rio* im Bleierz von Zimapan (vanadinsaures Bleioxyd) entdeckt und Erithronium genannt, aber wieder aufgegeben. 1830 von *Sefström* als Bestandtheil eines schwedischen Stabeisens entdeckt und von *Wöhler* als identisch mit *del Rio's* Erithronium erkannt, von *Berzelius* erforscht, und nach einer scandinavischen Gottheit (Vanadis) Vanadium genannt. Weiss, spröde, höchst schwierig schmelzbar. Sehr selten, nie frei, meistens oxydirt. Va = 855,84 oder = 68,6.

Chrom. Von *Vauquelin* 1797 im sibirischen Rothbleierz (chromsaures Bleioxyd) entdeckt und nach dem griechischen Worte *χρωμα*, Farbe, benannt, weil es mehre schön gefärbte Verbindungen liefert. Weissgrau, sehr hart, spröde. Spec. Gew. zwischen 5 und 6, im Essenfeuer kaum schmelzbar, nicht selten, nie frei, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff, vorzüglich im Chromeisen (Chromoxyd-Eisenoxydul), auch im Serpentin enthalten. Cr = 328 oder 26,3.

Mangan. Von *Gahn* zuerst in metallischer Form dargestellt aus dem zuerst von *Scheele* als eine eigenthümliche Erde beschriebenen Braunstein. Grauweiss, wenig glänzend, härter als Stahl, sehr spröde. Spec. Gew. 8,0; höchst schwer schmelzbar. Sehr verbreitet, nie frei, meistens in Verbindung mit Sauerstoff, vorzüglich im Braunstein, der Magnesia nigra der alten Chemiker (daher der Name), gewöhnlicher Begleiter des folgenden, auch im Pflanzenreiche, aber seltener im Thierreiche. Mn. = 345,9 oder 27,7.

Eisen. Grau, sehr zähe, hämmerbar. Spec. Gew. 7,8, wird in Glühhitze weich, lässt sich schweissen, schmilzt sehr schwierig, wird vom Magnet gezogen. Sehr verbreitet, selten frei als Gediegeneisen und Meteoreisen, meistens in Verbindung mit Sauerstoff und Schwefel, auch im Thier- und Pflanzenreich heimisch. Seit den ältesten Zeiten bekannt. Fe = 358 oder = 28.

§. 16.

Mischungsverhältnisse der zusammengesetzten Körper.

Die chemische Vereinigung der einfachen Körper untereinander zu zusammengesetzten findet, wie schon im §. **13** angedeutet, in bestimmten unveränderlichen, ziemlich einfachen Volum- und Gewichtsverhältnissen statt, welche sämmtlich in genauer Beziehung zu einander stehen, so dass, wenn die quantitative Verbindungsreihe des einen Körpers bekannt ist, die der übrigen sich daraus leicht ableiten lassen. Wird hierbei das Mischungsverhältniss des einen Körpers durch eine gewisse Zahl ausgedrückt, die Verbindungsverhältnisse aller übrigen Körper aber auf diese Zahl bezogen, so ergeben sich hieraus bestimmte Zahlenwerthe für diese verschiedenen Verhältnisse. Z. B.

Im Wasser sind die einzelnen Elemente, Wasserstoff und Sauerstoff, in solchem unveränderlichen Verhältnisse enthalten, dass auf **1** Volum Sauerstoffgas **2** Volume Wasserstoffgas kommen, wird daher ein Volum Wasserstoffgas durch H, ein Volum Sauerstoffgas durch O bezeichnet: so erhält man als bildlichen Ausdruck für das Wasser als zusammengesetzten Körper **2** H+O oder kürzer H^2O. Diese Werthe, welche sich hier auf Raumverhältnisse beziehen, würden für Gewichtsverhältnisse dieselben sein, wenn Wasserstoffgas und Sauerstoffgas einerlei specifisches Gewicht besässen, d. h. wenn in einem und demselben Raume gleichviele Gewichtsmengen von beiden Körpern aufgenommen würden; aber dies ist nicht der Fall, da das Wasserstoffgas **16**mal leichter ist, als das Sauerstoffgas. Wird daher letzteres als Grundlage angenommen, und sein Werth (d. h. der Werth von O) = **100** gesetzt,

so ergiebt sich der Werth von H $= \frac{100}{16}$ oder 6,25, und H^2O bedeutet also, in auf Gewichtstheile sich beziehenden Zahlen ausgedrückt, eine Verbindung aus 6,25 $\times$ 2 oder 12,5 Wasserstoff und 100 Sauerstoff.

Verbinden sich 2 Vol. Wasserstoffgas oder, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, 12,5 Gewichtstheile Wasserstoff, anstatt mit Sauerstoff, mit so viel Chlor, als erforderlich ist, um, wie im Wasser alle Eigenthümlichkeiten des Wasserstoffes zu vernichten, so mus die zur Erreichung dieses Erfolges nöthige Menge Chlor aequivalent oder gleichwerthig sein einem Volum Sauerstoffgas oder 100 Gewichtstheilen Sauerstoff. Nun hat man aber gefunden, dass, wenn von beiden Gasen gleiche Maasstheile zusammengebracht werden, das ganze Gemisch unter den gewöhnlichen Erscheinungen der chemischen Vereinigung zu Chlorwasserstoff oder Salzsäure wird, ohne dass von dem einen oder von dem andern etwas übrig bleibt, was sogleich der Fall ist, wenn das eine oder das andere Gas in einem gleiche Maastheile überwiegenden Verhältnisse angewandt wird. Hieraus folgt, dass die einem Volum Sauerstoffgas entsprechende Volummenge Chlorgas doppelt so viel oder 2 Volume betragen, der bildliche Ausdruck für Salzsäure daher H^2Cl^2 sein müsse. Weil aber das Chlorgas 35,47 mal schwerer ist als Wasserstoffgas, so muss, da der Werth von H $=$ 6,25 ist, der Werth von Cl $=$ 35,47 $\times$ 6,25, oder 221,32 sein, und es bedeutet demnach der bildliche Ausdruck H^2Cl^2, in Zahlen ausgedrückt, so viel als eine Verbindung aus 6,25 $\times$ 2 Gewichtstheilen Wasserstoft und 221,32 $\times$ 2 Gewichtstheilen Chlor.

Wenn 2 Vol. Chlorgas oder 442,64 Gewichtstheile Chlor für die Ausgleichung des in 2 Vol. Wasserstoffgas oder 12,5 Gewichtstheilen Wasserstoff sich äussernden chemischen Gegensatzes, so viel wirken als 1 Vol. Sauerstoffgas oder 100 Gewichtstheile Sauerstoff: so müssen auch 2 Vol. Chlorgas oder 442,64 Gewichtstheile Chlor sich gegen 1 Vol. Sauerstoffgas oder 100 Gewichtstheile Sauerstoff ähnlich verhalten, wie 2 Vol. Wasserstoffgas oder 12,5 Gewichtstheile Wasserstoff. Dies ist in der That wirklich der Fall, denn 100 Sauerstoff drücken die geringste Menge von diesem aus, welche von 442,64 Chlor aufgenommen werden kann, und der bildliche Ausdruck für diese Verbindung wird daher sein Cl^2O, d. h. eine Verbindung aus zwei Vol. Chlorgas und einem Vol. Sauerstoffgas oder aus 221,32 $\times$ 2 Gewichtstheilen Chlor und 100 Gewichtstheilen Sauerstoff.

Die Verbindung der Körper unter einander findet übrigens nicht immer in einem einzigen Verhältnisse statt, sondern viele Körper sind fähig, mit einander Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen einzugehen, und so verschiedene Verbindungsstufen zu bilden, welche sich als eben so viel einzelne selbstständige Körper charakterisiren. In allen Fällen aber, wo solche Verhältnisse stattfinden, zeigt sich die nicht minder merkwürdige Erscheinung, dass in den höheren Verbindungsstufen die Menge des in höherem Verhältnisse aufgenommenen Elements ein Vielfaches ist in einer ganzen oder sehr einfachen Bruchzahl, von der im kleinsten Verhältnisse aufgenommenen Menge desselben Elements. Wasserstoff und Chlor bieten in Bezug auf Sauerstoff Beispiele der Art dar. 12,5 Wasserstoff, welche im Wasser mit 100 Sauerstoff vereinigt sind, können noch einmal so viel Sauerstoff, also 100 $\times$ 2 aufnehmen, und bilden dann diejenige höhere Sauerstoffungsstufe des Wasserstoffs, die mit dem Namen Wasserstoffhyperoxyd oder auch oxydirtes Wasser bezeichnet wird, und deren bildliche Bezeichnung natürlicher-

weise H^2O^2 sein muss. **442,64** Chlor, welche im oben erwähnten Chloroxyd mit **100** Sauerstoff vereinigt sind, können noch **3**, **5** und **7** mal mehr davon aufnehmen, wodurch die verschiedenen sauren Sauerstoffungsstufen (Oxydationsstufen) des Chlors entstehen, welche chlorige Säure, Chlorsäure und Ueberchlorsäure genannt und durch die Symbole Cl^2O^3, Cl^2O^5, Cl^2O^7 dargestellt werden.

Wird der Sauerstoff in H^2O durch Schwefel ersetzt, so erhält man H^2S, d. h. anstatt Wasser erhält man Schwefelwasserstoff. Der Werth von S ist aber ein anderer, als der von O, nämlich **201**, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man in einem Gefässe, welches **1000** Cubikcentimeter oder dem Gewichte nach **1530** Milligramme Schwefelwasserstoffgas enthält, Zinn bis zum Schmelzen erhitzt. Das Zinn verbindet sich mit dem Schwefel, und es bleiben **1000** Cubikcentimeter reines Wasserstoffgas zurück, welche nur $89\frac{1}{3}$ Milligramme wiegen, und die verschwundenen $\mathbf{1440\frac{2}{3}}$ Milligramme bezeichnen demnach das Gewicht des Schwefels, welcher mit den $89\frac{1}{3}$ Milligrammen Wasserstoff verbunden war. Nun verhalten sich aber **89,33**:**1440,66** = **12,5** : **201**.

Wenn nun **201** Schwefel in Bezug auf **12,5** Wasserstoff so viel werth sind, als **100** Sauerstoff und **442,64** Chlor, so müssen auch **100** Sauerstoff und **442,64** Chlor in Bezug auf **201** Schwefel so viel werth sein, als **12,5** Wasserstoff. Dies ist auch wirklich der Fall, denn **201** Schwefel und **100** Sauerstoff, **201** Schwefel und **442,64** Chlor drücken die einfachen Verhältnisse aus, in denen sich Schwefel mit Sauerstoff und Chlor zu vereinigen vermag, wodurch die Verbindungen von Cl^2S und SO erzeugt werden. Der Schwefel gehört zu den Körpern, welche fähig sind, mit Sauerstoff mehrere Sauerstoffungsstufen einzugehen; dem oben Erwähnten zufolge müssen nun diese höheren Sauerstoffverhältnisse Vielfache sein von **100** in einer ganzen oder einfachen Bruchzahl, da ja **100** die geringste Sauerstoffmenge ausdrückt, welche mit **201** Schwefel eine Verbindung eingeht. In der That entsprechen auch die höheren Oxydationsstufen des Schwefels den Verhältnissen

201 Schwefels $+ 2 \times 100$ Sauerstoff
201 — $+ 2\frac{1}{2} \times 100$ —
201 — $+ 3 \times 100$ —

somit auch den Symbolen SO^2, schwefelige Säure, $SO^{2\frac{1}{2}}$, Unterschwefelsäure, SO^3, Schwefelsäure.

§. 17.

Diese eben erläuterte Erscheinung, welche sich in den zusammengesetzteren Verbindungen, den Salzen, auf eine nicht minder unzweideutige Weise kund giebt, wird in der Chemie das Gesetz der einfachen und multiplen Proportionen genannt, wie denn überhaupt die chemischen Verbindungsverhältnisse der Körper auch durch chemische Proportionen, der die Lehre derselben abhandelnde Theil der Chemie aber mit dem Namen chemische Proportionslehre oder auch Stöchiometrie, d. h. Maaslehre der chemischen Elemente, bezeichnet werden. Das Gesetz der einfachen Proportionen wurde von *J. B. Richter*, Bergamts-Assessor zu Breslau, das der multiplen Proportionen von dem Engländer *John Dalton* entdeckt, beide aber durch eine grosse Anzahl der sorgfältigsten Analysen von *Berzelius* zur unzweifelhaften Thatsache erhoben. Die Zahlenausdrücke für die einzelnen Mischungsverhältnisse werden gewöhnlich Mischungsge-

wichte, MG., oder **Aequivalente**, Aequiv., die einfachen Volumverhältnisse aber und ihrer Zahlenwerthe **Atome**, At., und **Atomgewichte**, AG., genannt. In den eben gegebenen Beispielen ist z. B. das MG. des Wasserstoffs = 12,5, sein AG. aber = 6,25; beim Sauerstoff dagegen fallen MG. und AG. zusammen. Die Zahlen, wodurch die Mischungs- und Atomgewichte ausgedrückt werden, sind willkührlich und veränderlich, je nach der Einheit, welche man dabei zum Grunde legt; nur die Verhältnisse, in denen diese Zahlen zu einander stehen, bleiben als etwas von der Natur Gegebenes unveränderlich dieselben, wenn man nur, wie sich von selbst versteht, bei der Berechnung unveränderlich dieselbe Grundlage beibehält. Von einigen Schriftstellern wird z. B. nicht der Sauerstoff, sondern der Wasserstoff als Grundlage angenommen und sein Zahlenwerth = 1 gesetzt; dann erhält man aber für O $\frac{100}{6,25} = 16$, für Cl $\frac{221,32}{6,25} = 35,47$ und für S $\frac{201}{6,25} = 32,24$. Noch andere, z. B. *L. Gmelin* in seinem Handbuche, nehmen das Mischungsverhältniss des Wasserstoffs als Einheit, und das MG. des Sauerstoffs ist dann $\frac{100}{6,25 + 2} = 8$, das des Schwefels $\frac{201}{6,25 \times 2} = 16,12$.

In §. 35 ist eine tabellarische Uebersicht der Mischungsgewichte oder Aequivalente sämmtlicher chemischen Elemente nach den neuesten und genauesten Bestimmungen mitgetheilt.

§. 18.

Die Mischungsgewichte der zusammengesetzten Körper sind gleich der Summe der in ungetheilter Anzahl genommenen Mischungsgewichte ihrer Elemente, und sollen ebenfalls die Verhältnisse ausdrücken, in denen jene Körper in die Zusammensetzung zusammengesetzterer Körper eingehen. So ist also, um die angeführten Beispiele beizubehalten, das

MG. des Wassers = $H^2O = 6,25 \times 2 + 100 = 112,5$
- - Schwefelwasserstoffs = $H^2S = 6,25 \times 2 + 201 = 213,5$
- - Chlorwasserstoffs = $H^2Cl^2 = 6,25 \times 2 + 221,33 \times 2 = 455,16$
- der Schwefelsäure = $SO^3 = 201 + 100 \times 3 = 501$,

woraus hervorgeht, dass, wenn z. B. Wasser und Schwefelsäure chemische Verbindungen mit einander einzugehen vermögen, diess in den Verhältnissen von 112,5 Wasser auf 501 Schwefelsäure oder von 2 oder 3 mal so viel Wasser auf 501 Schwefelsäure und umgekehrt, stattfinden werde, wie dies denn auch wirklich der Fall ist.

Das Mischungsverhältniss der Unterschwefelsäure, welches in §. 16 durch $SO^2\frac{1}{2}$ dargestellt ist, muss daher in S^2O^5 umgeändert werden, einerseits weil O, als Atomverhältniss gedacht, nicht theilbar sein kann, andererseits weil $SO^2\frac{1}{2}$ nur die halbe Quantität Unterschwefelsäure ausdrückt, welche in Bezug auf basische Körper 1 MG. irgend einer andern anologen Säure zu ersetzen vermag.

Der Stickstoff geht mit Sauerstoff vier verschiedene Verbindungen ein, und zwar in den Verhältnissen, dass auf 1 At. Stickstoff (N = 88,518) $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$ und $2\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff kommen. Weil aber das Sauerstoffatom nicht theilbar sein kann, so stellt man diese verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffes und ihre MG. folgendermaasen dar:

$$N^2 + O = 88{,}518 \times 2 + 100 = 277{,}036$$
$$N + O = 88{,}518 + 100 = 188{,}518$$
$$N^2 + O^3 = 88{,}518 \times 2 + 100 \times 3 = 477{,}036$$
$$N^2 + O^5 = 88{,}518 \times 2 + 100 \times 5 = 677{,}036.$$

Hiermit stimmt auch überein, dass von den beiden letzteren Oxydationsstufen, welche Säuren (salpetrige Säure und Salpetersäure) sind, grade die durch das gegebene Mischungsverhältniss bezeichnete Menge erforderlich ist, um 1 MG. irgend einer einatomigen Base*) zu neutralisiren.

In der salpetrigen Säure und Salpetersäure kann der Stickstoff ersetzt werden durch Phosphor, Arsen und Antimon, wodurch man phosphorige Säure und Phosphorsäure, arsenige Säure und Arsensäure, antimonige Säure und Antimonsäure erhält. Diese Aehnlichkeit hat Veranlassung gegeben, diesen Körpern eine ähnliche stöchiometrische Zusammensetzung zuzuschreiben, und die Mengen von Phosphor, Arsen und Antimon, welche an die Stelle der zwei Stickstoffatome treten, ebenfalls als zwei AG. dieser Elemente entsprechend zu betrachten, wodurch man für die Zusammensetzung der genannten Säuren die Formeln P^2O^3, P^2O^5, As^2O^3, As^2O^5 und Sb^2O^3, Sb^3O^5 erhält. In der That erhält man auch unter solcher Voraussetzung eine vollkommen übereinstimmende stöchiometrische Zusammensetzung für die Verbindung, welche Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon mit Wasserstoff eingehen, nämlich: NH^3, PN^3, AsH^3, SbH^3. Andererseits steht aber wieder einer solchen Annahme der Umstand entgegen, dass die Menge Phosphor-, Arsen- und Antimongas, welche in diesen letzteren Verbindungen mit Wasserstoff vereinigt sind, dem Volum nach nicht $\frac{1}{3}$ vom Wasserstoff, wie in der Stickstoffverbindung, sondern $\frac{1}{6}$ betragen**), dass also hier Atom und

---

*) d. h. eine Sauerstoffbase, welche in 1 MG. ein Atom Sauerstoff enthält wie alle starken Sauerstoffbasen überhaupt. Die 2- und 3atomigen Sauerstoffbasen sind verhältnissmässig nur schwache Basen, auch ist ihre Anzahl sehr klein. Sie bedürfen zur Neutralisation eine ihren Sauerstoffatomen entsprechende Anzahl von Säureatomen, so das Eisenoxyd, F^2O^3, welches zur Neutralisation 3 MG. Schwefelsäure bedarf.

**) Man hatte früher die spec. Gew. des Phosphors und Arsens als Gase in ähnlicher Weise aus den spec. Gew. des Phosphor- und Arsenwasserstoffgases berechnet, wie es im nächstfolgenden § vom Kohlenstoffgas angegeben. Aber *Dumas* bestimmte später durch direkte Wägung, dass die so erhaltenen Resultate nicht mit der Wirklichkeit übereinstimmten, sondern dass die wahren spec. Gew. dieser Gase grade noch einmal so gross seien, als die berechneten, dass somit die VG. gradezu den MG. entsprechen. Dass es sich mit dem Antimongas ähnlich verhalte, ist bis jetzt noch durch keinen directen Versuch erwiesen, man hat es nur aus der grossen Aehnlichkeit des Antimons mit dem Arsen geschlossen, durch welches es überdem im Brechweinstein ohne Aenderung der äusseren Form ersetzt werden kann. Ein Umstand, wie dieser letztere, ist von der grössten Wichtigkeit, und es würde für die Vereinigung des Stickstoffs mit Phosphor u. s. w. in einer Gruppe fast entscheidend sein, wenn ein solcher Fall von Isomorphismus zwischen irgend einer Stickstoffverbindung einerseits und einer analogen Phosphor-, Arsen- oder Antimon-Verbindung andererseits bekannt wäre. Aber dies ist bis jetzt noch nicht der Fall. — Eine unabweisbare Verschiedenheit zwischen Volumgew. und Atomgew. bietet übrigens der Schwefel dar, nachdem *Dumas* und *Mitscherlich* durch directe Wägung nachgewiesen haben, dass das spec. Gewicht des Schwefelgases nicht, wie man es durch Rechnung aus dem spec. Gew. des Schwefelwasserstoffgases gefolgert hatte, 2,011, sondern 6,733 beträgt. Die Ursache dieser Abweichung ist bis dahin unbekannt, indess wäre es wohl möglich, dass die Abweichung selbst überhaupt nur scheinbar und lediglich in einer Polymerie des Schwefelgases begründet wäre, gleich wie bekanntlich derselbe Körper in verschiedenen starren und verschiedenen flüssigen Zuständen existirt. (Vgl. §. 579.)

Volumverhältnisse verschiedene Zahlenwerthe erhalten würden. Bei den offenbar grossen Verschiedenheiten, welche zwischen den salpetrigsauren und den salpetersauren Salzen einerseits, und den Salzen der phosphorigen, arsenigen und antimonigen Säure, so wie der Phosphor-, Arsen- und Antimonsäure andererseits obwalten, dürfte es vielleicht angemessener sein, Phosphor, Arsen und Antimon vom Stickstoff zu trennen, und ihre Volum-, Atom- und Mischungs - Gewichte gleichwerthig zu setzen, nämlich P = **392,286**, As = **940,084**, Sb = **1612,904**, wodurch wir denn für die Sauerstoffverbindungen PO^3, PO^5, AsO^3, AsO^5, SbO^3, ObO^5, und für die Wasserstoffverbindungen PH^6, AsH^6, SbH^6 erhalten würden. Im Verlaufe dieses Werkes sind übrigens noch die bisher üblichen Bezeichnungen beibehalten worden.

Die Thonerde ist die einzige bekannte Sauerstoffverbindung des Alumiums; es sind darin auf **100** Sauerstoff **114,15** Alumium enthalten. Diese Zahl würde das MG. des Alumium darstellen, wenn bei der Bestimmung der MG. der einfachen Körper die grösste Gewichtsmenge des Körpers, welche sich mit **100** Sauerstoff verbindet, die einzige Richtschnur abgäbe. Aber dem ist nicht so, sondern man muss hierbei auf die Zusammensetzungsweise anderweitiger Zusammensetzungen Rücksicht nehmen, durch welche in gewissen Verbindungen die Sauerstoffverbindung des fraglichen Elements ohne Aenderung der äussern Form ersetzt werden kann, insofern es nämlich durch viele unzweifelhafte Thatsachen erwiesen ist, dass die Aehnlichkeit der äussern Form auch auf die Aehnlichkeit der stöchiometrischen Constitution hinweist. Nun ist es erwiesen, dass in dem am ausgezeichnetsten krystallisirenden Verbindungen der Thonerde, den Thonalaunen, die Thonerde ohne Aenderung der äussern Form des Satzes durch Eisenoxyd, Chromoxyd ersetzt werden kann: da nun andererseits die Zusammensetzung dieser Basen aus **2** MG. Metall und **3** MG. Sauerstoff unzweifelhaft ist, so hat man auch mit grossem Rechte gefolgert, dass die stöchiometrische Constitution der Thonerde eine ähnliche sei, also = Al^2O^3, woraus sich für das MG. des Alumiums ergiebt **100 : 114,15 = 150 : 171,22.**

§. 19.

Eben so einfach und scharf begränzt die verschiedenen Abstufungen sind, in denen die Körper dem Gewichte nach sich unter einander verbinden, zeigen sich auch die Verbindungsverhältnisse nach Volumtheilen, wenn die sich verbindenden Körper gasförmig sind, oder in den gasförmigen Zustand versetzt werden können. Die Verbindung findet immer in dem Verhältnisse von **1** Vol. des einen mit **1**, **2**, **3** u. s. w. Vol. des andern statt. Kennt man daher die specifischen Gewichte der sich verbindenden Gase, so ist es klar, dass diese alsdann zugleich die Gewichtsmengen ausdrücken, in welchen die Gase sich mit einander vereinigen. Da nun, wie im §. **17.** angeführt, angenommen wird, dass die Volumverhältnisse den Atomverhältnissen entsprechen, so müssten nothwendigerweise die specifischen Gewichte der einfachen Körper mit deren Atomgewichten zusammenfallen, wenn dabei von einer und derselben Grundeinheit ausgegangen würde. Wird aber, wie gewöhnlich geschieht, bei Bestimmung des specifischen Gewichts die Luft = **1**, und bei Bestimmung des Atomgewichts der Sauerstoff = **100** gesetzt, so ergeben sich die Atomgewichte der übrigen gasigen Elemente, wenn ihre spec. Gewichte durch

1,1026 (spec. Gew. des Sauerstoffgases, die Luft = 1 genommen) dividirt, und hierauf mit 100 (Atomgewicht des Sauerstoffs) multiplicirt werden*). Könnte man die einfachen Körper in den Gaszustand versetzen und ihre Gase unmittelbar wägen, so wäre diess die einfachste Art ihre Atomgewichte zu finden. Bei manchen, die für sich nicht gasförmig werden können, aber in Verbindung mit andern Körpern Gase bilden, kann diess durch Rechnung gefunden werden. So z. B. das spec. Gew. des Kohlenstoffgases. Wenn sich Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas oxydirt, so giebt 1 Vol. Sauerstoffgas 2 Vol. Kohlenoxydgas. Da es also klar ist, dass das hinzugekommene zweite Volum nur Kohlenstoffgas sein kann, und da man findet, dass die zwei Vol. 1,9453 wiegen, so braucht man davon nur das Gewicht eines Volums Sauerstoffgases abzuziehen, um das specifische Gewicht des Kohlenstoffgases zu erhalten, also 1,9453 — 1,1026 = 0,8427. Dividirt man dieses mit 1,1026 und multiplicirt mit 100 $\left(\frac{0,8427 \times 100}{1,1026}\right)$, so bekommt man das Atomgewicht des Kohlenstoffgases = 76, 4.

§. 20.

Das Produkt, welches aus der chemischen Vereinigung gasförmiger Elemente unter einander hervorgeht, entspricht, wenn es selbst wieder gasförmig ist, rücksichtlich seines Raumverhältnisses nicht immer der Summe der mit einander verbundenen Volumtheile der gasförmigen Elemente, sondern es tritt in vielen Fällen eine Raumverminderung von 3 : 2, 4 : 2 u. s. w. ein. Bei Verbindungen dieser Art müssen aber natürlicherweise die Beziehungen zwischen Volum-, Atom- und Mischungsgewichten mehrere Abweichungen darbieten. Das Volumgewicht wird gefunden, wenn man die Gewichte der in einem Vol. von dem zusammengesetzten Gas enthaltenen Elemente summirt. Das Atomgewicht ergiebt sich, wenn man die Gewichte der mit einander verbundenen ganzen Atome, in der einfachsten ganzen Zahl genommen, zusammen addirt. Das Mischungsgewicht ist aber gleich dem Gewichte der Atomenanzahl, welche, sich mit 1 MG. eines andern Körpers verbindend, 1 MG. irgend eines andern Körpers vertritt. Z. B.

a) 1 Vol. Stickstoffgas, vereinigt sich mit 3 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Ammoniakgas, wovon 4 Vol. erfordert werden, um 1 MG. irgend einer einbasischen**) Säure zu neutralisiren.

Das VG. des Ammoniakgases ist sonach $\frac{88,518}{2} + 6,2398 \times 1,5 = 53,6085$

AG. des Ammoniaks ist sonach $88,518 + 6,2398 \times 3 = 107,237$

---

*) Oder kürzer, man multiplicirt die spec. Gewichte gradeweges mit $\frac{100}{1,1026}$ d. h. mit 90,695. So ist das spec. Gewicht des Stickgases 0,976, das Atomgewicht des Stickstoffes folglich = 0,976 × 90,695 = 88,518. Bezieht sich das spec. Gew. nicht auf die Luft, sondern auf das Sauerstoffgas, so geschieht die Umwandlung in das Atom- oder Volumgewicht ganz einfach durch Fortrücken des Komma's um zwei Ziffern. So ist das spec. Gewicht des Stickgases, das Sauerstoffgas = 1 gesetzt, 0,88518, das Volum- und Atomgewicht des Stickstoffes folglich 88,518.

**) d. i. eine Säure, welche in den neutralen Verbindungen, die sie mit einatomigen Basen (S. 33. Anmerk.) eingeht, 1 MG. Base aufnimmt, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure.

Das MG. des Ammoniaks ist sonach 88,518 × 2 + 6,2398 × 6 = 214,474 oder mit andern Worten 1 MG. Ammoniak schliesst 4 VG. und 2 AG. Ammoniakgas ein.

b) 1 Vol. Sauerstoffgas vereinigt sich mit 2 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Wasserdampf, welche über 1 MG. kohlensaures Kali geleitet 1 MG. Kohlensäure austreiben.

Das VG. des Wassergases ist folglich $\frac{100}{2} + 6{,}2398 = 56{,}2398$

Das AG. des Wassers ist folglich $100 + 6{,}2398 \times 2 = 112{,}4797$.
- MG. - - - - - = dem AG.

c) 1 Vol. Chlorgas vereinigt sich mit 1 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Chlorwasserstoffgas, wovon 4 Volumen durch 1 MG. Ammoniak absorbirt werden.

Das VG. des Chlorwasserstoffes ist sonach $\frac{221{,}3 + 6{,}239}{2} = 113{,}769$.
- AG. - - - - - - - $221{,}3 + 6{,}239 = 227{,}539$.
- MG. - - - - - - - $(221{,}3 + 6{,}239) \times 2 = 455{,}078$.

oder mit andern Worten 1 MG. Chlorwasserstoff entspricht 4 VG. und 2 AG.

Die spec. Gewichte der zusammengesetzten Gase ergeben sich, wenn man die VG. mit 100 oder mit 90,695 dividirt, das erstere nämlich, wenn das Sauerstoffgas, das zweite, wenn die atmosphärische Luft = 1 gesetzt wird.

Das spec. Gewicht des Ammoniakgases ist somit

$$\frac{53{,}6185}{100} = 0{,}5361 \ldots \text{ oder } \frac{53{,}6185}{90{,}695} = 0{,}5912.$$

Das spec. Gew. des Wassergases ist

$$\frac{56{,}2398}{100} = 0{,}5623 \ldots \text{ oder } \frac{56{,}2398}{90{,}695} = 0{,}6201.$$

Das spec. Gewicht des Chlorwasserstoffgases ist

$$\frac{113{,}769}{100} = 1{,}13769 \text{ oder } \frac{113{,}769}{90{,}695} = 1{,}2545 \ldots$$

Sind die spec. Gewichte der zusammengesetzten Gase bekannt, so ergeben sich die VG., wenn man umgekehrt wie im vorhergehenden verfährt, d. h. die spec. Gewichte entweder mit 100 oder mit 90,695 multiplicirt, je nachdem das bekannte specifische Gewicht sich auf das Sauerstoffgas oder die atmosphärische Luft bezieht.

§. 21.

Zuweilen zeigen gasförmige Zusammensetzungen bei gleichen procentischen Verhältnissen derselben Elemente ein verschiedenes Verdichtungsverhältniss, womit natürlicherweise auch ein verschiedenes spec., Volum- und Atomgewicht, und gewöhnlich auch ein verschiedenes Mischungsgewicht verbunden ist, und wodurch das Dasein einer zahlreichen Klasse isomerischer Körper (vgl. §. 30), wenigstens in Bezug auf die ponderabelen Elemente, bedingt wird. Z. B. das Elayl (§. 87) und das Ditetryl (wesentlicher Bestandtheil des Leuchtgases) enthalten beide in 100 Theilen 14,16 Wasserstoff und 85,84 Kohlenstoff.

Das spec. Gewicht des Elaylgases ist 0,9804, sein VG. folglich $0{,}9804 \times 90{,}695 = 88{,}9173$, worin 12,50 oder 2 At. Wasserstoff und 76,32 oder

1 At. Kohlenstoff enthalten sind. VG. und AG. sind sich demnach gleich. Das Elayl verbindet sich mit Chlor, und zwar absorbirt 1 MG. Chlor 2 Vol. Elaylgas, folglich schliesst das MG. des Elayls 2 Vol. desselben ein und ist = 177,834.

Das spec. Gewicht des Ditetrylgases ist 1,9608, sein VG. folglich = 1,9608 × 90,695 = 177,834, worin 25,18 oder 4 At. Wasserstoff und 152,64 oder 2 At. Kohlenstoff enhalten sind. Das VG. schliesst somit 2 AG. ein. 1 MG. Chlor absorbirt 2 Vol. Ditetrylgas, und es ist somit das MG. des Ditetryls = 355,66, d. h. es enthält 2 VG. oder 4 AG.

§. 22.
Chemische Zeichenschrift.

Anlangend die im Vorhergehenden für Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Schwefel u. s. w. gebrauchten Zeichen ist noch zu erwähnen, dass sie, und ausser diesen noch andere ähnliche, für sämmtliche bis dahin bekannte chemische Elemente, durch *Berzelius* eingeführt worden sind, in der Absicht die chemischen Zusammensetzungen in Bezug auf Qualität und Quantität der darin enthaltenen Elemente auf eine kurze und bequeme, dabei aber auch fassliche Weise auszudrücken, so dass sie beim ersten Anblick einen jeden, der mit den einfachen Grundlagen der Stöchiometrie vertraut ist, übersichtlich werden. Die Zeichen sind von den Anfangsbuchstaben der lateinischen Benennungen der Elemente hergenommen; weil aber mehrere mit demselben Buchstaben beginnen, so setzt *Berzelius* in solchen Fällen bei dem einen oder dem andern noch diejenigen Buchstaben hinzu, welche sie gerade nicht gemeinschaftlich haben. Bei dem Gebrauche dieser chemischen Zeichenschrift darf übrigens nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Zeichen selbst nicht wie die alchemistischen den blossen Namen des Körpers, sondern gleichzeitig auch den chemischen Werth und in Zusammensetzungen die quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile ausdrücken, daher auch nicht willkürlich und ohne Beziehung neben einander gestellt werden können. Auch muss man sich wohl hüten, die Ausdrücke Mischungsgewichte (MG.) und Gewichtstheile für gleichbedeutend zu halten, indem beide zwei durchaus verschiedene Dinge bezeichnen.

§. 23.

Um die Verbindung zweier einfachen Stoffen auszudrücken, verbindet man in ähnlicher Weise, wie in den oben angeführten Beispielen geschehen, die Symbole beider mit einander; und vereinigt sich ein Körper zu mehreren Atom- und Mischungsgewichten mit einem andern, so deutet man dieses an, indem man, wie ebenfalls oben geschehen, oberhalb (oder auch unterhalb) seines Zeichens zur Rechten nach Art der Exponenten in der Algebra eine Zahl hinschreibt, die der Anzahl von vorhandenen AG. oder MG. entspricht. Um zu bezeichnen, dass mehrere MG. einer Verbindung vorhanden sind, setzt man vor der Formel eine entsprechende Zahl z. B. 2 MG. Schwefelsäure = 2 SO^3. Ausserdem pflegt man auch, wenn das Mischungsverhältniss eines einfachen Elementes einem doppelten Atomverhältniss entspricht, diess dadurch anzudeuten, dass man im unteren Drittel des Zeichens einen horizontalen Strich zieht, so kann man z. B. ein MG. Wasserstoff entweder durch H^2 oder auch durch Ⱨ darstellen. Endlich, da bei weitem der grösste Theil der zusammengesetzten Körper Sauerstoffverbindungen sind, so hat man ebenfalls versucht, die

Formel für diese Verbindungen dadurch zu verkürzen, dass man oberhalb der Zeichen der Radicale die Zahl der in der Verbindung enthaltenen MG. Sauerstoff durch eben so viel Punkte bezeichnet, z. B. Schwefelsäure = $\dddot{S}$. Anderweitige symbolische Abkürzungen sind besonders noch zur Bezeichnung der drei-, vier- und wohl auch fünffach zusammengesetzten organischen Verbindungen, Behufs der leichtern Uebersicht und kürzeren Darstellung ihrer weiteren Verbindungen, von *Berzelius* eingeführt worden. Sie sind gebildet aus dem ersten, oder ersten und zweiten, oder ersten und dritten Anfangsbuchstaben des lateinischen Namens des betreffenden Körpers ohne weiteren Zusatz, wenn der Körper ein organisches Radical (S. 40.), oder mit einem Strich (—) darüber, wenn er eine Säure, oder mit einem Kreuze (†), wenn er eine Base ist. So bedeuten z. B. Ae Aethyl, Cy Cyan, $\overline{A}$ Essigsäure, $\overline{T}$ Weinsteinsäure, $\overset{+}{C}i$ Cinchonin, $\overset{+}{M}o$ Morphium u. s. w. Endlich hat auch *Berzelius* vorgeschlagen und im achten Bande seines Lehrbuches in Anwendung gebracht, in Fällen, wo es wünschenswerth erscheint, in dem Symbol auch die stöchiometrische Zusammensetzung darzustellen, dieses folgendermaassen auszuführen: zur Linken des Anfangsbuchstabens werden kleine Zahlen gestellt, von welchen die obersten die Atomenzahl des Kohlenstoffes, und die untersten die des Wasserstoffes ausdrücken. Die Zahl des Stickstoffes, wenn er vorhanden ist, wird zwischen beide gesetzt, die des Sauerstoffes aber in gewöhnlicher Weise ausgedrückt. Z. B. Aethyloxyd = ${}^{4}_{10}AeO$, Essigsäure ${}^{4}_{6}AcO^3$, also essigsaures Aethyloxyd oder Essigäther ${}^{4}_{10}AeO + {}^{4}_{6}AcO^3$ oder ${}^{4}_{10}\dot{A}e + {}^{4}_{6}\dddot{A}c = C^4H^{10}O + C^4H^6O^3$ *).

---

*) Von den systematisch-chemischen Zeichen einigermaassen verschieden sind die ebenfalls von *Berzelius* eingeführten mineralogischen Zeichen, deren Kenntniss zum Verstehen mineralogischer Abhandlungen, in denen sie angewandt sind, nothwendig ist, daher das Nöthige darüber hier anmerkungsweise folgt. Die mineralogischen Zeichen unterscheiden sich von den chemischen dadurch, dass darin die Sauerstoffatome nicht ausgedrückt sind: sie werden nur für die Verbindungen der Kieselsäure mit Alkalien, Erden und einigen Metalloxyden gebraucht, die alle durch die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen ausgedrückt werden, und wird hierzu, um Verwechselung zu vermeiden, stets nur Cursivschrift genommen. Die Oxyde werden von den Oxydulen dadurch unterschieden, dass das Zeichen der ersteren ein grosser, und der letzteren ein kleiner Buchstabe ist; z. B. *Mn* Manganoxyd, *mn* Manganoxydul. Die Zeichen drücken die Mengen eines jeden dieser Körper aus, die gleiche Mengen Sauerstoff enthalten. *AS* bedeutet eine Verbindung, worin Thonerde und Kieselsäure gleichviel Sauerstoff enthalten. In AS^3 enthält die Kieselsäure dreimal den Sauerstoff der Thonerde, in A^2S die Thonerde doppelt so viel Sauerstoff als die Kieselsäure. Die Grundzeichen sind folgende: *K* = Kali, *N* = Natron, *L* = Lithion, *B* = Baryterde, *S* = Strontianerde, *C* = Kalkerde, *M* = Talkerde, *A* = Thonerde, *G* = Glycinerde, *Y* = Yttererde, *Z* = Zinkoxyd, *Ce* = Ceroxyd, *ce* = Ceroxydul, *Mn* = Manganoxyd, *mn* = Manganoxydul, *F* = Eisenoxyd, *f* = Eisenoxydul, *S* = Kieselsäure. Die chemische Formel für Feldspath ist: $KOSiO^3 + Al^2O^3 3SiO^3$, die mineralogische: $KS^3 + 3AS^3$. Wenn in einem Mineral isomorphe Elemente sich wechselseitig in variirenden Quantitäten ersetzen, so wird dies dadurch angedeutet, dass man ihre Zeichen übereinander schreibt, so ist z. B. die mineralogische Formel des Asbests von Tarantaise $CS^3 + 3\left.\begin{matrix}M\\f\\C\end{matrix}\right\} S^2$ d. h. es ist derselbe eine Verbindung von neutraler kieselsaurer Kalkerde mit $\frac{2}{3}$ kieselsaurer Talkerde, worin die letztere Base mehr oder weniger durch Eisenoxydul und Kalkerde ersetzt ist. Derartige im Mineralreiche häufig

§. 24.

Was endlich die Reihefolge betrifft, nach welcher bei der bildlichen Darstellung der chemischen Verbindungen die Zeichen der einzelnen Elemente geordnet werden, so hat man dabei auf die elektrischen Verhältnisse der Körper Rücksicht genommen. Die eigenthümliche Zerlegung nämlich, welche die chemischen Verbindungen erleiden, wenn sie der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen werden, und welche darin besteht, dass der eine Bestandtheil sich an dem positiven, und der andere sich an dem negativen Pole ausscheidet, hat auch Veranlassung gegeben, jede chemische Verbindung als aus zwei Elementen zu betrachten, von welchen das eine positiv elektrisch und das andere negativ elektrisch ist. Das negativelektrische scheidet sich am positiven Pole der elektrischen Säule aus, während das positivelektrische sich an den negativen Pol begiebt. Man bezeichnet daher auch das erstere als das elektronegative und das zweite als das elektropositive Element*) der Verbindung, und schreibt in der bildlichen Darstellung solcher Verbindungen die elektropositiven Bestandtheile immer zur Linken und die elektronegativen zur Rechten.

§. 25.

Verschiedenartigkeit der chemischen Zusammensetzungen.

Je nach ihrem allgemeinen chemischen Verhalten und je nach der mehr oder weniger einfachen Zusammensetzungsweise (Constitution) der chemischen Zusammensetzungen lassen sich unterscheiden:

Zusammengesetzte Radicale, d. h. zusammengesetzte Körper, die in ihrem chemischen Verhalten gewisse einfache Elemente, welche zu der einen oder der anderen der oben näher definirten und mit dem Namen Oxygenoide, Metalloide und Metalle bezeichneten drei Gruppen gehören, nachahmen. Man nennt sie auch gewöhnlich organische Radicale, weil alle

---

vorkommende Zusammensetzungen lassen sich auch künstlich erzeugen. Der in §. 268. Anm. beschriebene Kupfervitriol mit 7 MG. Wasser ist eine solche, nämlich: $\genfrac{}{}{0pt}{}{Cu}{Fe}OSO^3 7H^2O$, worin $\genfrac{}{}{0pt}{}{Cu}{Fe}$ verschiedene grosse Aequivalentantheile von Kupfer und Eisen bezeichnet, deren Summe ein ganzes Aequivalent ausmacht.

*) Neuerlichst sind von *Faraday* Behufs der theoretischen Erläuterung dieses elektrochemischen Zersetzungsprocesses in der Vorstellung von nur einer Elektricität neue allgemeine Bezeichnungen eingeführt worden, worüber hier eine kurze, aus *Graham's* Lehrbuch entlehnte Mittheilung folgt. Um die mit den Polen der Volta'schen Kette in Berührung befindlichen Flächen des zerlegt werdenden Körpers, welchen er Elektrolyt nennt, welche die wichtigsten Orte der Action sind, zu bezeichnen, denkt er sich einen elektrischen Strom von Osten nach Westen, oder mit der Sonne gehend, und nennt die östliche Fläche des Elektrolyts, zu welcher der Strom eintritt, die *Anode* (ἄνω aufwärts, ὁδός Weg: der Weg vom Sonnenaufgang); die westliche Fläche, an welcher der Strom eintritt, dagegen die *Kathode* (κάτω, niederwärts: der Weg zum Sonnenuntergang). Die Anode ist das negative Ende des Elektrolyts, das Ende, wo sich Sauerstoff, Chlor u. s. w. entwickeln; die Kathode ist das positive Ende, das, an welchem Wasserstoff, Metalle u. s. w. ausgeschieden werden. Die Körper, welche den Elektrolyt berühren, also gewöhnlich die Pole der Kette, nennt *Faraday* im Allgemeinen die Elektroden. Die Bestandtheile der Elektrolyte heissen nach ihm Ionen (Gänger); derjenige Bestandtheil, welcher nach den ältern Ansichten der elektronegative Bestandtheil genannt wurde, heisst *Anion* (das Hinaufgehende), der andere, bisher der elektropositive genannt, heisst *Kathion* (das Hinabgehende). Das Jod ist das Anion der Jodwasserstoffsäure, der Wasserstoff ist das Kathion derselben.

chemischen organischen Producte auf solche sich zurückführen lassen, oder zurückgeführt werden müssen, daher auch die Bezeichnung „Chemie der zusammengesetzten Radicale" sehr häufig als gleichbedeutend mit „organischer Chemie" genommen wird. Die zusammengesetzten Radicale sind entweder homogen oder heterogen zusammengesetzt, d. h. sie enthalten entweder gleichartige oder ungleichartige Bestandtheile.

a. *Homogen zusammengesetzte Radicale* sind solche, in denen mehrere einzelne Atome eines einfachen Radicals zu einem einzigen sich vereinigt haben, gleichsam zusammengeflossen sind, dessen chemisches Aequivalent daher ein gewisses Vielfaches ist von dem des einfachen. Man könnte sie auch polymerische homogene Radicale nennen, und es dürften dieselben in vielen Fällen mit Dem, was man als verschiedene allotropische Zustände eines und desselben Elements bezeichnet, eins sein. So wären z. B. $S\beta$ und $S\gamma$, ebenso $C\beta$ und $C\gamma$ derartige polymerische homogene Radicale, und die Di- und Thritionsäure, die Oxal- und Mesoxalsäure wären Oxydationsstufen derselben. Wohl möglich sogar, dass gewisse einfache Elemente eben auch nur solche polymerische homogene Radicale sind, aber von dauerndem Bestehen, während das Bestehen der vorgenannten an gewisse Verhältnisse geknüpft ist, deren Aenderung auch ein Aufhören des ersteren nach sich zieht.

b. *Heterogen zusammengesetzte Radicale* sind solche, in denen einzelne oder mehrere Atome ungleichartiger einfacher oder auch polymerischer Radicale sich zu einem einzigen Ganzen vereinigt haben, das in gewisse Verbindungen eingehend ein Aequivalent irgend eines einfachen Radicals zu ersetzen vermag (z. B. Cyan, $C^2N = Cy$ und Ammonium, $NH^4 = Am$, $C = 6$, $N = 14$, $H = 1$). Unter den Producten organisirter Körper, sowohl den unmittelbaren als den mittelbaren, kommen sehr viele vor, wo wir nicht umhin können, die Präexistenz solcher Zusammensetzungen in ihnen anzunehmen; sie finden sich aber darin nur im Zustande weiterer Verbindung vor, und nur in höchst wenigen Fällen ist es bis dahin gelungen, sie daraus zu isoliren und so ihr wirkliches Dasein und die Art ihrer Zusammensetzung ausser Zweifel zu setzen. Daher auch die vielfach verschiedenen Ansichten über die Zusammensetzungsweise dieser Verbindungen.

Die heterogen zusammengesetzten Radicale, welche aus zwei ungleichartigen Grundstoffen bestehen, werden binäre Radicale genannt. Sie sind von dreierlei Art: ihre Bestandtheile sind nämlich entweder Kohlenstoff und Wasserstoff, und man giebt in solchem Falle ihren speciellen Namen zur Unterscheidung die Endsilbe *yl* (z. B. Acetyl, Aethyl), oder Kohlenstoff und Stickstoff, und man unterscheidet sie durch die Endsilbe *an* (z. B. Cyan, Mellan), oder endlich Stickstoff und Wasserstoff (z. B. Ammonium). Diejenigen, welche aus drei Grundstoffen bestehen, werden ternäre Radicale genannt, sie sind am allgemeinsten aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammengesetzt, und ihre speciellen Namen bekommen die Endsilbe *én* (z. B. Lithén). Noch giebt es ternäre Radicale, welche als Bestandtheile Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel (z. B. Rhodan, Xanthan), und quaternäre, welche Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel (z. B. Rubean) enthalten; doch steht die wirkliche Existenz, oder vielmehr die derartige einfache Zusammensetzungsweise dieser Verbindungen noch weniger ausser Zweifel, als die der ersteren (m. vgl. §. 30).

§. 26.

c. **Salzbildende Zusammensetzungen.** Es sind dies zusammengesetzte Körper von deutlich ausgeprägtem entgegengesetzten chemischen Verhalten, welche einer weitern chemischen Vereinigung unter einander fähig sind, wobei diese Gegensätze mehr oder weniger verschwinden, sich wechselseitig ausgleichen. Diese Art von chemischen Zusammensetzungen sind allgemein unter dem Namen Säuren und Basen, und die aus ihrer wechselseitigen Vereinigung hervorgehenden Producte unter dem Namen Salze bekannt, daher die obige Bezeichnung.

Die Säuren haben von dem eigenthümlichen Eindrucke, welchen die meisten derselben auf die Geschmacksorgane ausüben, und welchen man sauer nennt, ihren Namen. Die Basen, wenn sie Geschmack besitzen, schmecken nicht sauer, sondern scharf, oder wie man zu sagen pflegt, laugenhaft, d. h. einem durch Holzasche geflossenen Wasser ähnlich. Die Aschenlauge verdankt aber ihren scharfen Geschmack einer in der Holzasche enthaltenen auflöslichen Base, welche man Kali nennt. Dieser letztere Name stammt von dem hebräischen Worte *kălăh*, rösten, ab, in Bezug auf die gewöhnliche Gewinnungsart des Kali's aus der Asche gerösteter, d. h. verbrannter Pflanzen; mit dem arabischen Artikel al verbunden wird er als Collectivname zur Bezeichnung der in Wasser löslichen Basen überhaupt angewandt, daher alkalisch sehr oft auch so viel heisst, als basisch, und Alkalität soviel als Basicität. — Ausser durch den Geschmack sind die Säuren und Basen noch durch gewisse Veränderungen ausgezeichnet, welche sie in gewissen Pflanzenfarben hervorbringen. So werden die meisten blauen Pflanzenfarben durch Säuren geröthet und durch Alkalien grün gefärbt. Das gelbe Curcumapapier wird durch Basen braunroth.

Der wesentliche chemische Charakter der Säuren und Basen beruht indess keineswegs in diesen verschiedenen Erscheinungen, denn es giebt in der That Säuren, welche nicht sauer schmecken und auch Lackmuspapier nicht bläuen, und ebenso giebt es auch Basen ohne scharfen Geschmack und ohne Wirkung aufdie genannten Pflanzenfarben; sondern es liegt die Eigenthümlichkeit dieser beiden Gattungen von chemischen Zusammensetzungen besonders in dem Gegensatze begründet, welcher sich in ihrem Gesammtverhalten offenbart und in Folge dessen ihre Wirkungen nicht blos einander entgegengesetzt sind, sondern sich auch wechselseitig aufheben und vernichten. Der saure Geschmack der Säuren und der scharfe Geschmack der Basen verschwinden, wenn beide zusammengebracht werden; dasselbe ist mit dem Geruch der Fall, wenn die Säure oder die Base oder auch beide mit einem solchen begabt sind; die durch Säuren geröthete blaue Farbe wird wieder blau, sobald man eine hinreichende Menge von einer Base zufügt; dasselbe ist im umgekehrten Falle mit den durch Basen veränderten Farben der Fall.

Dieses wechselseitige Aufheben und Ausgleichen zwischen Säure und Base geschieht aber, wie gesagt, nicht durch das Zusammenbringen irgend einer unbestimmten Menge Base, sondern es machen sich hier ebenfalls bestimmte Zahlenwerthe geltend, welche für irgend eine bestimmte Säure in Bezug auf eine bestimmte Base constant, aber für verschiedene Säuren und verschiedene Basen verschieden sind. So bedürfen z. B. **100** Gewichtstheile Schwefelsäure, **135** Gewichtstheile Salpetersäure, **91** Gewichtstheile Salzsäure zur Ausgleichung ihrer sauren Wirksamkeit **71** Gewichtstheile Kalk, **51** Gewichtstheile Magnesia, **191** Gewichtstheile Baryt; fehlt an diesen bezeichneten Quan-

titäten der genannten Basen irgend ein kleiner Theil, so bleibt eine entsprechende Menge Säure unausgeglichen und umgekehrt. 100 Gewichtstheile Schwefelsäure, 135 Salpetersäure und 91 Gewichtsth. Salzsäure sind daher in Bezug auf das basenausgleichende Vermögen, und ebenso 71 Kalk, 51 Magnesia und 191 Baryt in Bezug auf die säureausgleichende Wirksamkeit einander gleichwerthig, indem in der That der saure Charakter von 100 Schwefelsäure, 135 Salpetersäure und 91 Salzsäure durch 51 Magnesia eben so vollständig aufgehoben wird, wie durch 191 Baryt; umgekehrt erleidet der basische Charakter von 71 Kalk, 51 Magnesia und 191 Baryt durch 91 Salzsäure eine ebenso vollständige Ausgleichung wie durch 135 Salpetersäure. Wollte man daher auf 71 Kalk nur 75 Salzsäure verwenden und das Fehlende durch Salpetersäure ersetzen, so würde man für die fehlenden 16 Salzsäure 23,73 Salpetersäure gebrauchen, denn 91 : 135 = 16 : 23, 73. — Man nennt diese wechselseitige Ausgleichung zwischen Säure und Base Neutralisation oder, weniger passend, Sättigung. Eine gewisse Menge Säure neutralisiren, heisst daher soviel, als sie mit soviel von einer Base versetzen, als zur Aufhebung ihres sauren Charakters erforderlich ist. Um zu ermitteln, ob eine Säure durch eine Base, oder eine Base durch eine Säure vollständig neutralisirt oder gesättigt ist, bedient man sich gewöhnlich des blauen und des rothen Lackmuspapieres; das erstere wird durch vorwaltende Säure geröthet, das letztere durch vorwaltende Base gebläuet. Diese so wie noch andere ähnliche Mittel reichen aber nicht überall aus, und man muss in vielen Fällen zu speciellen Mitteln seine Zuflucht nehmen. Solche Mittel, welche, wie hier die blaue und rothe Lackmusfarbe, durch die Einwirkungen, die sie von andern Körpern erleiden oder auf diese ausüben, zur Erkennung dienen, nennt man im Allgemeinen Reagentien, die Einwirkungen selbst aber Reactionen.

Uebrigens ist es nicht immer möglich, eine Base oder Säure im isolirten Zustand als solche zu erkennen, denn da viele derselben in Wasser durchaus unlöslich sind, folglich weder Geschmack besitzen, noch auch irgend eine Wirkung auf Pflanzenfarben ausüben können, so sind diese gewöhnlichen Erkennungsmittel hier nicht anwendbar. In solchen Fällen ist es die chemische Wirksamkeit gegen eine anerkannte Base oder Säure, welche entscheidet. Als solche entschiedene Repräsentanten des basischen und des sauren Charakters können einerseits das Kali, andererseits die Schwefelsäure gelten, denn ersteres ist die kräftigste aller Basen, letztere die kräftigste aller Säuren. Jeder Körper also, welcher die Basicität des Kali's mehr oder weniger zu neutralisiren vermag, muss eine Säure sein, und jeder Körper, welcher die Acidität der Schwefelsäure mehr oder weniger ausgleicht, muss eine Base sein.

Das gewöhnliche Glas besteht im Wesentlichen aus Kali, Kalkerde und Kieselerde; der ausgezeichnet basische Charakter des Kali's und der Kalkerde ist darin so vollkommen ausgeglichen, dass nicht das mindeste davon weder durch den Geschmack noch durch rothe Lackmusfarbe erkannt werden kann; man schliesst daher hieraus, dass die Kieselerde eine Säure sein müsse, obgleich sie im isolirten Zustande wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser aller sauren Reactionen ermangelt. Man nennt sie daher gegenwärtig richtiger Kieselsäure. — Die Magnesia, auch Talkerde genannt, ist fast ebenso geschmacklos wie die Kieselerde; wird sie mit Kali behandelt, so erleidet dieses dadurch nicht die mindeste Aenderung seines basischen Characters; wird sie dagegen mit Schwefelsäure behandelt, so wird sie aufgelöst, und die Schwefelsäure vollständig neutralisirt. Die Magnesia ist folglich eine Base.

Die chemische Anziehung zwischen Säure und Base tritt indess nicht blos dann wirksam auf, wenn eine fertig gebildete Säure und eine fertig gebildete Base zusammengebracht werden, sondern sie äussert sich auch in dem Falle

thätig, wo nur die eine oder die andere fertig gebildet vorhanden ist, die Verhältnisse aber, worin sich dies eine salzbildende Element befindet, von der Art sind, dass das fehlende Element sich erzeugen kann.

Uebergiesst man z. B. ein blankes Kupferblech mit verdünnter Schwefelsäure, so findet zwischen beiden Körpern durchaus keine Einwirkung statt, denn metallisches Kupfer ist keine Base; setzt man aber das blanke Kupfer gleichzeitig mit der Säure und mit der Luft in Berührung, so veranlasst die prädisponirende Wirksamkeit der Säure, dass das Kupfer Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, sich in Sauerstoffkupfer verwandelt, welches nun fähig ist, der basischen Anforderung der Schwefelsäure zu genügen. Umgekehrt, wenn man Kali, eine sehr starke Base, auf Baumöl, einen durchaus neutralen, d. h. weder sauren noch basischen, Körper einwirken lässt, so veranlasst die saure Anforderung des Kali's, dass sich das Oel in einen sauren Körper umwandelt, mit welchem es sich verbindet. Das also durch die chemische Wirksamkeit des Kali's veränderte Oel heisst Oelsäure, denn es besitzt nun vollkommen den Charakter einer Säure.

§. 27.

Die Säuren sind vorzugsweise Verbindungen von Oxygenoiden unter einander oder mit Metalloiden. Die Basen dagegen sind vorzugsweise Verbindungen von Oxygenoiden mit Metallen. Man nennt daher auch gewöhnlich die Metalle Basenbilder, die Oxygenoide und die Metalloide aber Säurebilder. — Die Körper, welche durch Verbindung mit einem Oxygenoid Säuren oder Basen geworden sind, oder werden können, werden auch im Allgemeinen mit dem Namen Radicale bezeichnet. Die Säuren- und Basenradicale sind aber entweder einfach und gehören dann zu den in §. 14 genannten einfachen Grundstoffen, oder sie sind zusammengesetzt, d. h. aus der Vereinigung mehrer von den einfachen Grundstoffen hervorgegangen. Man unterscheidet demnach Säuren und Basen mit einfachen und zusammengesetzten Radicalen.

Die Säuren und Basen, in denen sowohl das Radical als auch das säuernde Princip einfach ist, werden vorzugsweise im Mineral- oder organischen Reiche angetroffen, daher auch die übliche Bezeichnung Mineralsäuren und Mineralbasen oder anorganische Säuren und anorganische Basen. Die Säuren und Basen mit zusammengesetztem Radicale kommen nur im Pflanzen- und Thierreiche, also nur im organischen Reiche vor, und man nennt sie demnach auch Pflanzensäuren und Pflanzenbasen, oder organische Säuren und organische Basen.

Unter den Oxygenoiden ist der Sauerstoff bei weitem der kräftigste Säure- und Basenbilder, daher die Sauerstoff-Säuren und Sauerstoff-Basen nicht allein am zahlreichsten sind, sondern auch den sauren und basischen Charakter am ausgezeichnetsten darbieten, worauf sich der Name Sauerstoff bezieht. Dem Sauerstoff am nächsten stehen Fluor, Schwefel und Selen, und man nennt auch darum diese vier Grundstoffe Amphigenkörper (Corpora amphigenia), d. h. Körper, welche beide Arten von salzbildenden Zusammensetzungen erzeugen. Die übrigen Oxygenoide (Chlor, Brom, Jod), haben das Eigenthümliche, dass sie nur mit Wasserstoff wohl charakterisirte Säuren liefern, daher man auch diese Verbindungen gemeinsam Wasserstoff-Säuren nennt, mit den basischen Metallen dagegen geradeswegs selbst zu salzähnlichen neutralen Verbindungen sich vereinigen, weshalb sie auch zum Unterschiede von den Amphigenkörpern Halogenkörper (Corpora halogenia) genannt werden, d. h. Körper, welche durch Vereinigung mit den basischen Metallen salzähnliche neutrale Zusammensetzungen liefern. Auch gehen diese letzteren mit den wirklich sauren Wasserstoffverbindungen derselben Grundstoffe keine oder mindestens keine neutrale Verbindung ein.

Folgende Säuren und Basen sind theils in freiem, theils in neutralisirtem Zustande officinell.

I. Säuren.

A. Säuren mit einfachem Radicale. Schwefelige Säure, Schwefelsäure, salpetrige Säure, Salpetersäure, Chlorsäure, unterchlorige Säure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Borsäure, Arsensäure, arsenige Säure, antimonige Säure, Antimonsäure.

B. Sauerstoff-Säuren mit zusammengesetztem Radicale. Kleesäure (Oxatylsäure), Weinsteinsäure (Tartryl-Säure), Citronsäure (Citrylsäure), Aepfelsäure (Malylsäure), Milchsäure (Lactylsäure), Bernsteinsäure (Succinylsäure), Benzoësäure (Benzoylsäure), Gerbsäure (Tannylsäure), Essigsäure (Acetylsäure), Ameisensäure (Formylsäure).

C. Sulfosäuren. Schwefelwasserstoff-Säure (Wasserstoff-Sulfid), Schwefelkohlenstoff-Säure (Kohlenstoff-Sulfid), Schwefelantimon-Säure (Antimon-Sulfid oder Goldschwefel), schwefelantimonige Säure (antimoniges Sulfid oder Antimon-Sulfür), schwefelarsenige Säure (arseniges Sulfid oder Operment).

D. Wasserstoff-Säuren. Chlorwasserstoff-Säure (Wasserstoffchlorid), Jodwasserstoff-Säure (Wasserstoffjodid), Bromwasserstoff-Säure (Wasserstoffbromid), Cyanwasserstoff-Säure (Wasserstoffcyanid).

II. Basen.

A. Basen mit einfachem Radicale:

a. eigentliche Alkalien (in reinem und kohlensaurem Zustande in Wasser löslich): Kali, Natron, Lithion.

b. erdige Alkalien (in reinem Zustande löslich, in kohlensaurem unlöslich): Baryt, Kalk, Magnesia.

c. Erden (an und für sich auch durch Kohlensäure unlöslich): Thonerde.

d. Basische Schwermetalloxyde: Eisenoxydul, Eisenoxyd, Manganoxydul, Zinnoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul, Kupferoxyd und Silberoxyd.

B. Basen mit zusammengesetztem Radicale.

Ammoniumoxyd und die basischen gepaarten Ammoniakverbindungen oder sogenannten Alkaloide, Aethyloxyd, Methyloxyd.

§. 28.

Salze. Die aus der wechselseitigen Einwirkung der Säuren und Basen hervorgehenden Zusammensetzungen werden, wie schon erwähnt, Salze genannt. Sie bilden eine an Gliedern sehr zahlreiche Gruppe von chemischen Zusammensetzungen. Man unterscheidet gewöhnlich Amphidsalze und Haloidsalze.

α. Amphidsalze sind solche, in denen die Säure und die Base, aus deren wechselseitiger Einwirkung das Salz hervorgegangen ist, ungeschmälert enthalten sind. Dahin gehören z. B. die Sauerstoffsalze, d. h. die Verbindungen von Sauerstoffsäuren mit Sauerstoffbasen (schwefelsaures Natron, salpetersaures Kali), dann die Schwefelsalze oder die Verbindungen von Sulfosäuren mit Sulfobasen (z. B. das sogenannte *Schlippe*'sche Salz). Die Amphidsalze sind entweder homogen, d. h. Verbindungen von Säuren mit gleichnamigen Basen, wie die so eben angeführten Beispiele, oder heterogen, d. h. Verbindungen von Säuren mit ungleichnamigen Basen, z. B. chromsaures Chlorkalium, sulfokohlensaures Aethyloxyd. Die heterogenen Amphidsalze sind verhältnissmässig weniger zahlreich.

Unter den Amphidsalzen sind besonders diejenigen, welche in Säure und Base Sauerstoff als gemeinschaftlichen Bestandtheil enthalten, also die Sauerstoffsalze, bei weitem die zahlreichsten und wichtigsten. Je nach den Verhältnissen, in denen in ihnen Säure und Base enthalten sind, werden unterschieden: normale (neutrale), saure und basische Sauerstoffsalze. Doppel-Sauerstoffsalze werden die Verbindungen von zwei Sauerstoffsalzen unter einander genannt, wenn diese nach bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen stattfinden, z. B. der Alaun, das sogenannte Seignettsalz. Dagegen gehören solche gemengte Salze nicht hierher, welche beim Zusammenkrystallisiren isomorpher Salze sich erzeugen, und deren Vereini-

gung lediglich auf Isomorphie (vgl. S. 6) der Gemengtheile beruht und in durchaus unbestimmten Verhältnissen stattfindet, z. B. der gemengte Vitriol.

β. *Haloidsalze.* Mit diesem Namen bezeichnet *Berzelius* die Verbindungen, welche aus der wechselseitigen Einwirkung von sogenannten Wasserstoffsäuren (Chlor-, Jod-, Brom-, Cyanwasserstoffsäure) und Sauerstoffbasen (oder auch Schwefelbasen) hervorgehen. Es sind Salze, in denen die Säure und Base, welche zusammengebracht worden, nicht unzersetzt enthalten sind, sondern beim Zusammenbringen eine Zerlegung erlitten haben, indem nämlich der Wasserstoff der Säure sich mit dem Sauerstoff (Schwefel) der Base zu Wasser (Schwefelwasserstoff) verbunden hat, während das Oxygenoid der Säure, an das Radical der Base tretend, das Haloidsalz erzeugte.

Man unterscheidet normale (neutrale) Haloidsalze, in denen weder unzersetzte Säure noch unzersetzte Base enthalten ist (z. B. das Kochsalz oder Natriumchlorid); saure Haloidsalze, welche einen Antheil unveränderter Säure (chlorwasserstoffsaures Chlorgold oder saures Goldchlorid), und basische Haloidsalze, welche einen Antheil unveränderter Base enthalten (z. B. das sog. Algarottpulver (vgl. S. 308). Doppelhaloidsalze sind Verbindungen von zwei Haloidsalzen unter einander, und zwar homogene, wenn beide ein gleichnamiges Oxygenoid enthalten (z. B. das krystallisirte Natrium-Goldchlorid, vgl. S. 162), oder heterogene, wenn in beiden ein verschiedenes Oxygenoid vorhanden (z. B. das *Geoghagan*'sche Salz, aus Quecksilber-Jodid und Cyankalium bestehend).

Eine andere Ansicht von der Constitution der Salze, welche besonders geeignet ist, die Zusammensetzung der Salze, sowohl der Amphidsalze als auch der Haloidsalze, auf analoge stöchiometrische Principien zurückzuführen und somit die Scheidewand aufzuheben, welche ihrer Vereinigung zu einer systematischen Gruppe von ähnlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen entgegen steht, wurde schon vor langer Zeit von *Dulong* aufgestellt (*Berzelius* Lehrbuch 5te Auflage III. 12 und ff.) und darf um so weniger hier ganz unerwähnt gelassen werden, als sie in jüngster Zeit von Neuem von bedeutenden chemischen Autoritäten (*Graham* und *Liebig*) zur Sprache gebracht worden ist. Nach dieser Ansicht sind alle Säuren Verbindungen gewisser Radicale mit Wasserstoff und die Salze Verbindungen derselben Radicale mit Metallen, entstanden durch Verdrängung des Wasserstoffs der Säuren durch ein Aequivalent Metall, entweder beim unmittelbaren Zusammenbringen der Säure mit dem basischen Oxyde desselben Metalls, wo dann der Wasserstoff der Säure an den Sauerstoff des Oxyds tritt und Wasser erzeugt, während das Säureradical mit der metallischen Grundlage des Oxyds zu einem Salze sich vereinigt. Ausserdem kann aber auch dasselbe Salz unmittelbar durch Aufeinanderwirken des isolirten Säureradicals, wenn dasselbe isolirbar ist, und des Metalls hervorgebracht werden. Das Säureradical selbst ist entweder einfach oder zusammengesetzt; zu den ersten gehören Chlor, Jod, Brom, Fluor, zu den letztern Cyan, Schwefelcyan, Mellan und endlich die Radicale der nach der herrschenden Theorie als Sauerstoffsäurehydrate bezeichneten Säuren, welche der *Dulong*'schen Hypothese gemäss als Zusammensetzungen erster Ordnung betrachtet werden müssen, wodurch man z. B. in Bezug auf Schwefelsäure erhält: $SO^4 + H$ (entsprechend der Chlorwasserstoffsäure $= Cl + H$) anstatt $SO^3 + H^2O$, und für schwefelsaures Kali $SO^4 + K$ (entsprechend dem Chlorkalium $= Cl + K$) anstatt $SO^3 + KO$.

Es waltet hier nur der Unterschied ob, dass das Radical Cl einfach, das Radical SO^4 zusammengesetzt, das Radical Cl isolirbar, das Radical SO^4 aber in isolirter Form unbekannt, seine Existenz daher eine hypothesische ist. Für den ersten Unterschied haben wir im Cyan (CN), für den zweiten im Fluor ein Analagon. Dem hier beispielsweise aufgeführten Radical SO^4 hat *Graham* den Namen Sulfatoxygen und seinen Salzen den Namen Sulfatoxyde gegeben, was *Otto* sehr zweckmässig in Sulfan (analog dem Ausdrucke Cyan) und Sulfanide (analog dem Ausdrucke Cyanide) umgeändert hat. Einfach-Schwefelsäurehydrat wäre sonach Wasserstoffsulfanid, und schwefelsaures Kali wäre Kaliumsulfanid. Die wasserleere Schwefelsäure tritt aus der Reihe der wahren Säuren heraus, und wird ein zusammengesetztes Säureradical (Sulfin nach *Otto*), was allerdings sehr gut das eigenthümliche indifferente Verhalten der wasserleeren Schwefelsäure gegen gewisse Körper erklärt.

Rücksichtlich der ausführlichen Darstellung dieser interessanten Hypothese muss ich auf *Liebig's* Bearbeitung des chemischen Theils von *Geiger's* Handbuch der Pharmacie S. 605 und auf *Otto's* deutsche Bearbeitung von *Graham's* Lehrbuch der Chemie I. S. 326, verweisen, und erlaube ich mir nur noch die folgenden darauf bezüglichen Worte von *Liebig* (a. a. O. s. 606) anzuführen „Diese Ansicht hebt die Scheidewand auf, welche man zwischen den Haloidsalzen und den Sauerstoffen gezogen hat, keine der bekannten Erfahrungen steht mit derselben in Widerspruch, und es ist in der organischen Chemie von besonderer Wichtigkeit, sich mit der Form bekannt zu machen, in der sie uns die Säuren und ihre Verbindungen betrachten lässt, indem sie als Hülfsmittel dienen kann, sich von vielen Erscheinungen Rechenschaft zu geben, worüber die gewöhnliche Ansicht keinen Aufschluss giebt.“ — Andererseits vergleiche man ebenfalls die neuerdings ausgesprochene Ansicht von *Berzelius* hierüber in dessen Jahresbericht XIX. S. 226 und Lehrbuch a. a. O.

§. 29.

Wie innig auch in einem Salze Säure und Base mit einander vereinigt sind, so können sie doch leicht wieder von einander getrennt werden, insofern nämlich die chemische Anziehung zwischen Säure und Base nicht für jede Säure und jede Base gleich gross ist. Wenn man daher ein Salz der Einwirkung einer Säure unterwirft, welche eine stärkere Anziehung zur Basis des Salzes besitzt, als die bereits damit verbundene Säure, so wird diese letztere abgeschieden und ihre Stelle durch die stärkere Säure eingenommen. So treibt z. B. die Schwefelsäure, welche unter allen Säuren die grösste chemische Anziehung zu den Basen besitzt, jede andere Säure aus ihrer Verbindung mit irgend einer Basis aus. Dasselbe findet umgekehrt mit den Basen statt. Sehr selten ist es der Fall, dass ein Salz ohne Vermittelung einer andern Säure oder einer anderen Basis zerlegt werden kann. Es tritt dieses nur ein, wenn die Anziehung zwischen den Bestandtheilen des Salzes nur gering, und der eine Bestandtheil flüchtig, der andere aber feuerbeständig ist. Verbindungen der Art sind z. B. die Verbindungen der Thonerde mit flüchtigen Säuren; werden diese in passenden Destillationsgefässen erhitzt, so trennt sich die flüchtige Säure von der nicht flüchtigen Basis und destillirt über.

Eine Zersetzung der letzteren Art bezeichnet man als eine einfache; eine Zersetzung der ersteren Art dagegen, wo eine schwächere Säure durch eine stärkere, oder eine schwächere Base durch eine stärkere Base aus ihrer Verbindung abgeschieden wird, wird Zersetzung durch einfache Wahlanziehung genannt. Eine dritte Art von Zersetzung ist endlich noch die, wo zwei Salze oder zwei Verbindungen überhaupt ihre Bestandtheile wechselseitig austauschen. Man nennt einen solchen Vorgang eine Wechselzersetzung oder eine Zersetzung durch doppelte Wahlanziehung. Eine Zersetzung der Art findet z. B. statt, wenn essigsaures Natron mit schwefelsaurem Eisenoxyd, oder essigsaures Bleioxyd mit schwefelsaurem Natron zusammengebracht werden. Es entsteht im ersten Falle essigsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Natron, im zweiten Falle essigsaures Natron und schwefelsaures Bleioxyd, wie im ersten Falle aus dem Farbenwechsel, im zweiten aus dem weissen Niederschlag (schwefelsaures Bleioxyd) zu ersehen ist. Eine solche Wechselzersetzung geschieht überhaupt in allen Fällen, wo zwei lösliche Salze, oder überhaupt zwei lösliche Verbindungen, welche durch Austausch ihrer Bestandtheile die Erzeugung einer unlöslichen Verbindung veranlassen können, in wässeriger Auflösung mit einander vermischt werden, und auch hier treten die oben bemerkten Zahlenäquivalente bedeutungsvoll hervor, wie nachstehendes Beispiel deutlich darlegen wird.

Schwefelsaure Magnesia und salpetersaurer Baryt sind zwei Salze der Art; beim Zusammenbringen beider entsteht salpetersaure Magnesia, welche aufgelöst bleibt, und schwefelsaurer Baryt, welcher als ein weisses Pulver niederfällt und worin die ganze Schwefelsäure enthalten ist, welche vorher mit der Magnesia verbunden war. Werden nun 51 Theile Magnesia genau mit mit Wasser verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, und zu der also erhaltenen Flüssigkeit so lange von einer in bekannten Verhältnissen bereiteten Auflösung von salpetersaurem Baryt zugesetzt, als noch dadurch eine Trübung stattfindet, so wird man finden, dass genau 326 salpetersaurer Baryt, worin 191 Baryt und 135 Salpetersäure enthalten sind, erforderlich sein werden; ferner dass der gewonnene schwefelsaure Baryt 291 Theile betragen und dass die salpetersaure Magnesialösung eben so vollkommen neutral sein wird, wie vorher die schwefelsaure Auflösung; alles ganz in Uebereinstimmung mit den im §. 26 S. 43 gegebenen Zahlenausdrücken für die wechselseitigen chemischen Werthe des Baryts, der Schwefelsäure und der Salpetersäure. Diese Erscheinung, der zufolge zwei neutrale Salze durch Wechselzersetzung wieder zwei neutrale Salze erzeugen, wird das Gesetz der ungestörten Neutralität genannt.

§. 30.

d. Gepaarte Zusammensetzungen. Die zusammengesetzten Körper dieser Art, auf welche ganz besonders *Berzelius* in neuester Zeit aufmerksam gemacht hat, sind sehr merkwürdig und, wie es scheint, sehr zahlreich. Viele finden sich fertig gebildet vor, besonders in organisirten Körpern, andere lassen sich leicht künstlich erzeugen. Letztere, die künstliche Erzeugung, findet nämlich ganz besonders statt, wenn Säuren oder Basen mit zusammengesetzten Körpern in Wechselwirkung gebracht werden, welche an und für sich nicht fähig sind, mit Säuren und Basen unmittelbar sich zu vereinigen. Sehr häufig gehen nun in solchen Fällen ein- oder wechselseitige Zersetzungen vor sich, deren Producte im Entstehungsmomente mit dem einen oder dem andern der angewandten chemischen Agentien sich verbinden, so aber, dass letztere hierbei meistentheils ihren ursprünglichen allgemeinen Charakter beibehalten, in ihren speciellen Eigenthümlichkeiten aber mehr oder weniger wesentliche Modificationen erleiden. So kennen wir gepaarte Säuren (z. B. Aether-Schwefelsäure, Pikrin-Salpetersäure), gepaarte Basen (z. B. Harnstoff, Sinammin und überhaupt die sogenannten Alkaloide), und gepaarte neutrale Zusammensetzungen (z. B. Oxamid, Salicin). Der mit der Säure oder mit der Base verbundene Körper wird der Paarling genannt. Derselbe geht in alle Verbindungen der Säure oder der Base mit ein, ohne abgeschieden zu werden; und bleibt auch nach der Abscheidung dieser letzteren aus den Verbindungen in den allermeisten Fällen mit der Säure oder der Base vereinigt. Eine interessante Ausnahme hiervon bietet unter andern die Aetherkohlensäure dar. Gewöhnlich sind die Eigenschaften, welche die Säure und die Base im ungepaarten Zustande darbieten, durch die Gegenwart des Paarlings so wesentlich verändert, dass sie durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr erkannt werden können. So werden z. B. die gepaarten Schwefelsäuren durch Baryt- und Bleioxyd-Salze nicht afficirt. Nicht selten gelingt es aber doch, aus einer gepaarten Säure die ursprüngliche Säure oder den Paarling mit allen ursprünglichen Eigenschaften zu trennen, dadurch, dass man die gepaarte Verbindung der Einwirkung von Reagentien unterwirft, welche den einen der näheren Bestandtheile zersetzen, auf den andern aber keine Wirkung ausüben. Dies ist z. B. mit der Bittermandelöl-Ameisensäure (Mandelsäure) und mit der Harnbenzoësäure (Hippursäure) der Fall. In den allermeisten Fällen dagegen ist es gar nicht möglich, eine gepaarte Verbindung so zu zerlegen, dass aus den Zerlegungsproducten ein sicherer Schluss über die wirkliche Zusammensetzungsweise gemacht werden könnte, wenn

diese nicht aus anderweitigen Verhältnissen mit Sicherheit hervorginge*). Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass viele der in organisirten Körpern vorkommenden sowohl sauren, basischen als neutralen Zusammensetzungen, welche wir zur Zeit, in Ermangelung von Thatsachen, welche auf eine Zusammensetzung anderer Art hinweisen, als einfache Oxydationsstufen zusammengesetzter Radicale oder auch als unmittelbare ternäre oder quaternäre Zusammensetzungen betrachten, zu dieser Klasse von Verbindungen gehören, z. B. die aetherisch-öligen Säuren (§. 66 c.), die fixen fetten Säuren (§. 66 d.), die Alkaloide (§. 67), die Zuckerarten (§. 58 4).

§. 31.

e. Isomerische Zusammensetzungen. Bereits früher ist die merkwürdige Eigenschaft mehrer einfachen Grundstoffe erwähnt worden, unter dem Einflusse gewisser, noch nicht ermittelter Umstände, ungleiche Eigenthümlichkeiten anzunehmen. Diese Erscheinung nun, welche man bei diesen, wie schon erwähnt, mit dem Namen Allotropie bezeichnet, findet auch bei vielen zusammengesetzten Körpern statt, welche bei gleichartigem Zusammengesetztsein, rücksichtlich sowohl der Qualität, als auch der relativen Quantität der wägbaren Elemente, doch durchaus ungleichartigeEigenschaften darbieten. Man bezeichnet hier die Erscheinung mit dem Ausdrucke Isomerie oder Isomerismus, ein Name, der von dem griechischen ἰσομερης abgeleitet ist, was aus gleichen Theilen zusammengesetzt bedeutet.

Die Ursache dieser Erscheinung mag wohl in vielen Fällen der verschiedene allotropische Zustand des einen oder mehrerer der einfachen Bestandtheile, und in anderen die ungleiche Ordnung sein, in welcher sich die kleinsten ungleichartigen Theile (Atome) der Grundstoffe zusammen gruppirt haben. Als Beispiele der ersten Art dürften vielleicht Cyan und Paracyan, Weinstein- und Traubensäure, ferner Maleal- und Paramalealsäure gelten. Beispiele der zweiten Art stellen das ameisensaure Aethyloxyd ($C^4H^{10}O + C^2H^2O^3$) und das essigsaure Methyloxyd ($C^2H^6O + C^4H^6O^3$), das Essigsäurehydrat ($C^4H^6O^3 + H^2O$) und das ameisensaure Methyloxyd ($C^2H^6O + C^2H^2O^3$) unzweifelhaft dar.

Berzelius unterscheidet drei verschiedene Abstufungen von Isomerie, nämlich 1) Isomerie im engeren Sinne oder gleichartige sowohl procentische als stöchiometrische Zusammensetzungen, z. B. Weinsteinsäure und Traubensäure, Maleal- und Paramalealsäure; 2) Polymerie, oder gleichartige procentische, aber ungleichartige stöchiometrische Zusammensetzungen, z. B. ameisensaures Aethyloxyd und essigsaures Methyloxyd, Essigsäurehydrat und

*) Als ein hierher gehöriges sehr aufklärendes Beispiel führt *Berzelius* (Lehrb. 5te Aufl. I. 676) die Oxaminsäure an, welche aus dem zweifach-oxalsauren Ammoniumoxyd sich erzeugt, wenn dieses hinreichende Zeit bei einer Temperatur zwischen 220° und 230° C. erhalten wird. Dieses Salz besteht aus 1 Aeq. oxalsaurem Ammoniumoxyd und 1 Aeq. Oxalsäurehydrat. In dem Augenblicke nun, wo sich das erstere bei der angegebenen Temperatur in Oxamid (S. 105) verwandelt, bleibt dieses mit der wasserhaltigen Oxalsäure in Verbindung und bildet damit die von *Balard* entdeckte Oxaminsäure, d. h. gepaarte Oxalsäure, deren Paarling Oxamid ist. Wäre aber das Oxamid noch nicht entdeckt und dessen Eigenschaften daher unbekannt, so hätten wir keine Gründe, diese Säure als eine gepaarte Oxalsäure zu betrachten. Wir würden die Bestandtheile des Oxamids als integirende Bestandtheile der Säure ansehen und wir hätten allen Grund, dieselbe als eine Verbindung von einem zusammengesetzten Radicale $= C^4H^4N^2$ mit 5 Aeq. Sauerstoff zu betrachten.

ameisensaures Methyloxyd; endlich 3) Metamerie oder gleichartige procentische Zusammensetzungen, verbunden mit möglicher Umwandelbarkeit der einen isomeren Zusammensetzung in die andere, z. B. Harnstoff und cyansaures Ammoniumoxyd.

§. 32.

f. Zusammensetzungen mit organischer Structur. Eine eigenthümliche Art von zusammengesetzten Körpern stellen ferner die Zusammensetzungen dar, welche bei constanter procentischer Zusammensetzung im vollkommen reinen Zustande eine durch das bewaffnete Auge deutlich wahrnehmbare organische Structur darbieten, die beim Auflösen, gleichviel ob durch Wasser oder ein anderes chemisches Agens, unwiederbringlich zerstört wird. Es gehören dahin die Stärke, die Holzfaser und das thierische Bildunggewebe. Die ersteren bestehen ausschliesslich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar beide letzteren in dem relativen Verhältnisse wie im Wasser; die letzteren enthalten ausserdem noch Stickstoff und Schwefel als Bestandtheile. Sie sind ausschliesslich Erzeugnisse des organischen Bildungstriebs.

§. 33.

g. Endlich die metamorphischen Stoffe (Corpora commutabilia), mit welchem Namen man eine eigne Klasse von räthselhaften organischen Körpern bezeichnen kann, deren generischer Charakter darin besteht, dass, wenn sie einmal aus ihrer normalen Bildungssphäre herausgetreten sind, ihre Elemente in keinem Zeitmomente eines Zustandes wechselseitiger Stabilität fähig sind, sondern in einem Zustande fortdauernder Umsetzung sich befinden, daher auch diese Körper in einer beharrenden Form sich niemals darstellen lassen. — Eine zweite charakteristische Eigenschaft dieser Körper ist ausserdem noch die Fähigkeit derselben, in anderen Körpern, welche an und für sich ein ausgezeichnetes Beharrungsvermögen besitzen, eine ähnliche Action hervorzurufen, wenn sie mit ihnen unter gewissen Verhältnissen in innige Berührung gebracht werden.

Zu diesen merkwürdigen Körpern ist der Stoff zu rechnen, welcher sich im Keimungsprocess in den Saamen der Cerealien entwickelt und welchen man Diastas genannt hat, ferner die Hefe, das Synaptas, das Myrosin, Pepsin (§. 58), höchst wahrscheinlich auch das sogenannte Wurst- und Käsegift und die thierischen Contagien (m. vgl. *Liebig's organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. S. 342 u. ff.*)

§. 34.

Chemische Operationen.

Die Scheidung der Körper aus ihren Verbindungen und Wiedervereinigung derselben zu neuen anderweitigen Zusammensetzungen sind beide Erfolge einer Reihe von Operationen, welche man mit dem Namen chemische Operationen bezeichnet hat. Diejenigen unter diesen, welche am meisten in den pharmaceutischen Laboratorien in Ausübung kommen, sind:

1) *Auflösung*, nennt man die Vereinigung eines festen Körpers mit einem flüssigen zu einem homogenen Ganzen, ebenfalls von flüssiger Beschaffenheit. Wenn von zwei flüssigen Körpern die Rede ist, so gebraucht man die Ausdrücke: Mischen, Mischung, mischbar. Ist aber ein luftförmiger und ein flüssiger gemeint, so heisst es absorbiren und Absorption.

Man unterscheidet einfache und chemische Lösung; diese letztere findet statt, wenn die Auflösung zugleich von einer chemischen Vereinigung der sich auflösenden Körper begleitet ist. Bei der einfachen Auflösung findet keine chemische Vereinigung statt, der gelöste starre Körper kann in den meisten Fällen durch einfaches Verdampfen des Lösungsmittels wieder mit seinen ursprünglichen Eigenschaften ausgeschieden werden. Von dieser Art sind die Lösungen der meisten Salze in Wasser und Weingeist. Chemische Auflösungen sind alle Auflösungen der Metalle und Metalloxyde in Säuren.

Die Auflösung, von welcher Art sie auch sei, wird um so mehr beschleunigt, in je feiner vertheiltem Zustande der starre Körper dem flüssigen dargeboten wird*). Eben so beschleunigend wirkt auch Temperaturerhöhung, indess findet hier zwischen einer einfachen und einer chemischen Lösung der Unterschied statt, dass bei letzterer, wie auch die Auflösung durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt wird, die Menge des sich lösenden starren Körpers in allen Fällen doch dieselbe bleibt, während dagegen bei einer einfachen Lösung die Menge des sich lösenden starren Körpers immer von der Temperatur abhängig ist, und in den meisten Fällen mit dieser wächst. Ich sage in den meisten Fällen, denn allerdings giebt es merkwürdige Ausnahmen von diesem Gesetze; so ist Kalk in kaltem Wasser löslicher als in heissem, Kochsalz in eiskaltem Wasser löslicher als in Wasser von + 14°. Auch das Glaubersalz zeigt die auffallende Erscheinung, dass seine Löslichkeit in Wasser beim Erwärmen bis zu 33° in raschem Verhältnisse zu, dann bei weiterem Erhitzen wieder langsam abnimmt. Bei manchen Salzen nimmt die Löslichkeit mit der Erwärmung in einem sehr einfachen Verhältnisse zu, so, dass wenn ihre Löslichkeit bei 0° gefunden, und die Zunahme der Löslichkeit durch Temperatur-Erhöhung um 1° bekannt ist, hieraus die Löslichkeit bei jeder gegebenen Temperatur berechnet werden kann. So lösen 100 Wasser bei 0° 29,23 Chlorkalium (salzsaures Kali) auf, und bei jedem Grade Temperaturerhöhung 0,2738 weiter; seine Löslichkeit bei 40° ist also gleich $29{,}23 + 40 \times 0{,}2738$; auf ähnliche Weise verhalten sich schwefelsaures Kali, salzsaurer Baryt und schwefelsaure Magnesia. Bei vielen anderen Salzen, wie bei salpetersaurem Kali, schwefelsaurem Natron und salpetersaurem Baryt steigt die Löslichkeit in einem viel rascheren Verhältnisse als die Temperaturerhöhung. Noch andere Körper sind in heissem Wasser kaum merklich löslicher als in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, z. B. Kochsalz.

Die auflösende Kraft des Wassers gegen ein Salz nimmt bisweilen zu, wenn das Wasser schon ein anderes Salz gelöst enthält. So löst sich salpetersaures Kali reichlicher in einer Lösung von Kochsalz, schwefelsaures Kali in Bittersalzlösung, als in reinem Wasser. Die Ursache dieses Erfolges ist in den meisten Fällen in einem zwischen den einzelnen gelösten Körpern vor sich gehenden Austausche der Bestandtheile, wodurch neue löslichere Verbindungen

---

*) Sehr erleichtern kann man sich übrigens die Ausführung vieler, sowohl einfacher als auch chemischer Auflösung dadurch, dass man den aufzulösenden starren Körper nur mit der oberen Schicht der lösenden Flüssigkeit in Berührung setzt. Denn da die Auflösung specifisch schwerer ist, als die auflösende Flüssigkeit, so senkt sich stets die gesättigte Flüssigkeit zu Boden, während der aufzulösende Körper immer von einem ungesättigten Antheile derselben umgeben bleibt. Bei solcher Vorkehrung wird auch der aufzulösende Körper zweckmässiger in unzerkleinertem Zustand angewandt.

erzeugt werden, oder auch in der Bildung eines löslichern Doppelsalzes begründet.

So wie eine chemische Lösung stets von einer mehr oder minder grossen Wärmeentwickelung begleitet ist, so findet zwar bei einfachen Lösungen in vielen Fällen ein gleiches statt, aber es kann sich hier auch das Gegentheil ereignen, d. h. Wärmeverschluckung, also Kälteerzeugung. Merkliche Wärmeentwickelung findet bei Bereitung einfacher Lösungen besonders dann statt, wenn Salze, welche im krystallisirten Zustande viel Krystallisationswasser enthalten, im fatiscirten, d. h. getrockneten Zustande, in Wasser aufgelöst werden. Bei der ersten Berührung des getrockneten Salzes mit dem Wasser wird nämlich ein Antheil des Wassers gebunden, d. h. starr, und es findet eine Entwickelung von Wärme statt, deren Menge mehr beträgt als nöthig ist, um das Salz aus dem starren Zustande in den flüssigen überzuführen; dieser Ueberschuss ist dann durch das Gefühl wahrnehmbar. Hatte man dagegen das Salz krystallisirt angewandt, so wird sowohl das starre Salz, als auch das starre Krystallisationswasser flüssig, folglich Wärme verschluckt und Kälte erzeugt.

Wärmeentwickelung findet auch statt, wenn zwei verschiedene mischbare Flüssigkeiten (z. B. Alkohol und Wasser) mit einander vermischt werden, oder auch, wenn man einen luftförmigen Körper durch einen flüssigen absorbiren lässt. In beiden Fällen findet nämlich Verdichtung statt, d. h. die Mischung nimmt einen kleineren Raum ein, als die unvermischten Bestandtheile vorher einnahmen.

2) *Schmelzung* (Fusio) nennt man diejenigen Operationen, wobei starre Körper mit Hülfe des Feuers flüssig gemacht werden.

Manche Körper, besonders Metalle, schmelzen, wenn sie zusammen erhitzt werden, zuweilen bei einer weit geringeren Temperatur, als diejenige ist, bei welcher jeder für sich allein schmilzt. Dies rührt wahrscheinlich in allen Fällen daher, dass sich eine leichtflüssigere chemische Verbindung erzeugt. So schmilzt bekanntlich eine Legirung aus 8 Wismuth, 5 Blei und 3 Zinn (*Rose's* Metallgemisch) noch unter dem Siedepunkt des Wassers. Ein Gemeng aus kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur als jedes der einzelnen Salze, und man bedient sich in der analytischen Chemie mit Vortheil eines solchen Gemenges zur Aufschliessung kieselsaurer Mineralien im Platintiegel.

3) *Verdampfung* (Evaporatio) ist derjenige Process, mittelst welchem aus einer auf irgend eine Weise bereiteten einfachen Lösung das flüssige, flüchtige Medium durch Verdampfung entfernt, und der aufgelöste feuerbeständige Körper entweder isolirt abgeschieden oder in concentrirtem Zustande dargestellt wird. Diese Operation ist eine der angewandtesten, die Anstellung derselben ist jedoch je nach der Beschaffenheit des Auflösungsmittels und der aufgelösten Körper verschieden. Ist das Auflösungsmittel von der Art, dass es nach Entfernung des aufgelösten Körpers noch weiter benutzt werden kann, so geschieht die Verdampfung stets in verschlossenen Gefässen, und sie fällt dann mit der nachfolgenden Operation, der Destillation, zusammen.

Von der Beschaffenheit des aufgelösten Körpers hängt die Art der Verdampfung insofern ab, als es viele Körper giebt, welche ohne Zersetzung zu erleiden keine Erhöhung der Temperatur über den gewöhnlichen mittleren Stand derselben auszuhalten vermögen, andere dagegen nur eine mässige, und wie-

der andere, in denen der freie Zutritt der atmosphärischen Luft während der Verdampfung eine solche Zersetzung erzeugt.

Die ersteren, wohin mehrere Säuren, dann das Wasserstoffhyperoxyd und einige anorganische und organische Salze, wie z. B. salpetersaures Strychnin, gehören, werden im luftverdünnten Raume mit gleichzeitiger Anwendung hygroskopischer Substanzen, als Schwefelsäure oder salzsauren Kalks, verdampft. In den meisten Fällen reicht es aber auch schon hin, die Lösungen unter Glasglocken neben Vitriolöl hinzustellen, um die Verdampfung zu bewerkstelligen. Zu denjenigen Körpern, welche theils durch eine zu hohe Erhitzung, theils durch den Zutritt der Luft verändert werden, gehören besonders die mit Wasser bereiteten Auszüge vegetabilischer Stoffe, die sogenannten Extracte. Billigerweise sollten diese Präparate nur höchst concentrirt mit Hülfe hydrostatischer Pressvorrichtungen angefertigt und unter vermindertem Luftdrucke vollends eingedickt werden.

In solchen Fällen, wo die atmosphärische Luft zwar keinen nachtheiligen Einfluss auf die verdampfende Lösung ausübt, andere Umstände es aber erforderlich machen, die Verdampfung nicht blos langsam und unterhalb einer abgemessenen Temperatur, sondern auch in Gefässen, welche nicht unmittelbar dem freien Feuer ausgesetzt werden können, vorzunehmen, werden die sogenannten Bäder, Sandbäder und Wasserbäder (Marienbad) angewandt. Lösungen von Chlorkalcium, welche bei einem specifischen Gewicht von 1,4 eine Temperatur = 120° erlangt, und von Chlorzink, welche bis nahe zum Rothglühen, ohne Zersetzung zu erleiden, erhitzt werden kann, können zu demselben Zweck ebenfalls mit grossem Vortheil benutzt werden. Die Temperatur des Sandbades kann natürlicherweise bis zu jeder Temperatur gesteigert werden.

4) *Destillation* ist diejenige Operation, bei welcher aus gewissen Substanzen durch Erhitzung in passenden Gefässen flüchtige flüssige Producte abgeschieden werden, welche letztere indess in vielen Fällen nicht sowohl Producte, als vielmehr Educte aus den der Destillation unterworfenen Substanzen sind.

Man unterscheidet die trockene und nasse Destillation. Erstere nennt man diejenige, wo eine trockene Substanz, gewöhnlich organischen Ursprungs, in einer irdenen oder eisernen, selten gläsernen Retorte der Einwirkung einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, und die dabei entstehenden Producte gesammelt werden, welche gewöhnlich in Gasarten, einem sauren und alkalischem Wasser und empyreumatischem Oele bestehen. So bei der trockenen Destillation des Weinsteins, thierischer Substanzen, u. d. m. Zuweilen ist das Destillat wohl auch Educt, so bei der ehemals üblichen Bereitung der Essigsäure durch trockene Destillation des krystallisirten essigsauren Kupfers. Von viel häufigerer Anwendung ist die nasse Destillation, wodurch eine flüchtige Flüssigkeit von weniger flüchtigen Materien geschieden, und der flüchtige Theil zur Benutzung gesammelt wird. Hier ist das Destillat in den meisten Fällen Educt, doch nicht immer, wie bei der Destillation der Aetherarten.

Die Vorrichtung, worin die Destillation vorgenommen wird, heisst der Destillationsapparat, und besteht wesentlich aus 3 Theilen, aus einem Gefässe, in welchem die Verdampfung erfolgt, aus einem Abkühlungsapparate, worin die Dämpfe verdichtet werden, und aus einem Vorstosse, in welchem das verdichtete Destillat aufgesammelt wird. Bei Destillation im Grossen besteht

der Destillationsapparat aus einer kupfernen Blase mit zinnernem Helme, und einer gleichfalls aus Zinn verfertigten Abkühlungsvorrichtung, wie unter andern zur Destillation der Wasser. Bei Destillation im Kleinen, oder bei Destillation solcher Flüssigkeiten, welche Metall angreifen würden, bedient man sich gläserner Geräthschaften, welche dann Retorte und Vorlage oder auch Kolben, Helm und Vorlage genannt werden. Der gläsernen Kolben und Helme bedient man sich selten, und nur in solchen Fällen, wo ein Ueberspritzen oder ein Uebersteigen leicht möglich ist und vermieden werden soll, wie z. B. bei Destillation der Essigsäure. Die Destillation aus gläsernen Vorrichtungen geschieht in den pharmaceutischen Laboratorien selten über freiem Feuer, sondern gewöhnlich aus dem Sand- oder Wasserbade, je nach der Flüchtigkeit der zu destillirenden Substanz. Ein Bad aus einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium ist in vielen Fällen, wo im Sandbade durch zu grosse Erhitzung leicht ein Brenzlichtwerden des Destillats zu befürchten ist, sehr zweckmässig.

5) *Sublimation* wird eine Destillation genannt, wobei das Destillat in fester Form erhalten wird. Sie wird gewöhnlich in Kolben oder Retorten vorgenommen, und das Sublimat setzt sich dabei theils im obern Gewölbe, theils auch im Halse derselben ab. Bei der Sublimation finden zuweilen Zerlegungen statt, welche denen auf nassem Wege entgegengesetzt sind. So findet bei der Sublimation eines Gemenges aus kohlensaurem Kalk und salzsaurem Ammoniak ein wechselseitiges Austauschen der Bestandtheile dieser beiden Salze statt: kohlensaures Ammoniak wird sublimirt, und salzsaurer Kalk bleibt zurück, während auf nassem Wege letzteres Salz durch ersteres zerlegt wird. Ueberhaupt kann man annehmen, dass wenn ein Gemeng aus zwei oder mehreren zusammengesetzten Körpern, welche durch Austausch der Bestandtheile die Erzeugung einer flüchtigeren Verbindung, als jede der einzelnen angewandten Zusammensetzungen, veranlassen können, erhitzt wird, stets auch eine solche Zerlegung vor sich gehen werde. So ist in dem eben erwähnten Falle das entstehende kohlensaure Ammoniak weit flüchtiger, als das angewandte salzsaure Ammoniak. Erhitzt man ferner ein Gemeng aus Schwefelantimon und Chlorquecksilber in angemessenen Verhältnissen, so sublimirt zuerst Chlorantimon, und zuletzt bei stark vermehrtem Feuer steigt anch Schwefelquecksilber auf. Das Chlorantimon ist nämlich weit flüchtiger als die beiden angewandten Verbindungen.

6) *Präcipitation* ist diejenige chemische Operation, bei welcher ein aufgelöster Körper aus dem Lösungsmittel in fester Form abgeschieden, niedergeschlagen wird. Die Präcipitation ist stets Folge einer chemischen Wirkung, und sie erfolgt in allen Fällen, wo zwei aufgelöste zusammengesetzte Körper, welche durch gegenseitigen Austausch ihrer Bestandtheile die Erzeugung eines unlöslichen oder schwerlöslichen veranlassen können, mit einander vermischt werden, z. B. kohlensaures Kali und salzsaurer Kalk, salzsaurer Baryt und salpetersaures Natron.

Nicht immer ist übrigens die Präcipitation der Erfolg einer wechselseitigen Zerlegung zweier zusammengesetzten Körper. Sehr oft findet dabei nur eine einseitige Zerlegung und Vereinigung statt, und zwar in den Fällen, wo entweder ein einfacher Körper oder auch eine einfache Verbindung mit einer zusammengesetzten binären Verbindung in gegenseitige Berührung gebracht wird. So wird das Kupfer durch metallisches Eisen aus seinen Auflösungen

metallisch, und durch ein Alkali als Oxyd niedergeschlagen. Ebenso wie im Vorhergehenden findet zwar auch hier das Gesetz statt, dass die eben erwähnte Zerlegung in allen Fällen eintritt, wo der Erfolg derselben ein unlöslicher Körper ist, doch hängt die Zerlegung selbst nicht allein von den verschiedenen Cohäsionsverhältnissen der zerlegten und erzeugten Verbindungen ab, sondern sie wird auch in vielen Fällen durch die elektropolarischen Verhältnisse der Elemente bedingt.

Die bei einer Präcipitation abgeschiedene Substanz wird das Präcipitat genannt; durch Abgiessen und Filtriren wird dasselbe von der Flüssigkeit getrennt, und durch Auswaschen, (Auslaugen, Aussüssen) von allen andern fremdartigen Bestandtheilen befreit.

7) *Krystallisation.* Mit diesem Namen bezeichnet man eine andere chemische Operation, deren man sich ebenfalls zur Isolirung von chemischen Verbindungen aus Auflösungen, oder auch zur Trennung derselben von anderen, in denselben Auflösungen gleichzeitig enthaltenen Verbindungen bedient. Sie ist auf die früher schon erwähnte Eigenschaft vieler Körper, sowohl einfacher als zusammengesetzter, sich unter hierzu günstigen Umständen in eigenthümlichen regelmässigen Formen aus ihren Auflösungen abzuscheiden, begründet.

Um die Krystallisation eines Stoffes zu bewirken, muss er stets in den tropfbaren oder elastisch-flüssigen Zustand versetzt werden. Dies geschieht entweder durch erhöhte Temperatur, wodurch die Körper geschmolzen (Schwefel, Wismuth) oder verdampft (Salmiak) werden, oder dadurch, dass man den Stoff mit einem anderen in eine Verbindung treten lässt, welche bei der gewöhnlichen oder einer etwas höheren Temperatur tropfbar- oder elastisch-flüssig ist. Es müssen alsdann diejenigen Ursachen wieder hinweggeräumt werden, welche dem Körper die Flüssigkeit ertheilt haben. Dies geschieht durch Erkaltung, oder durch Entziehung desjenigen wägbaren oder unwägbaren Stoffes, mit welchem der zu krystallisirende Körper eine flüssige Verbindung eingegangen war. Stellt man eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurer Magnesia zum Erkalten hin, die bei 100° anfing, Krystalle abzusondern, bei welcher Temperatur 100 Theile Wasser 78 schwefelsaure Magnesia auflösen, und lässt bis 10° erkalten, wobei 100 Theile Wasser nur 31 Theile schwefelsaure Magnesia auflösen: so krystallisiren 47 Theile heraus. Die Flüssigkeit, welche zurückbleibt, nennt man Mutterlauge. Man dampft sie zu wiederholten Malen ab, nachdem man sie jedesmal hat krystallisiren lassen; sie enthält, wenn man durch Krystallisation verschiedene Substanzen von einander zu trennen beabsichtigt, gewöhnlich fremde Substanzen aufgelöst, welche entweder unkrystallisirbar oder viel leichter löslich sind. Lässt man eine Auflösung langsam krystallisiren, so erhält man grosse Krystalle, welche häufig dadurch, dass sie aus mehreren zusammengruppirt sind, Höhlungen enthalten, worin sich von der Mutterlauge befindet, welche das Salz verunreinigt; um daher den herauskrystallisirten Körper recht rein zu erhalten, muss man durch Umrühren während der Krystallisation die Bildung grosser Krystalle verhindern, das Krystallmehl abtropfen lassen, von Neuem in reinem Wasser auflösen und abermals krystallisiren.

Wenn sich Krystalle bilden, so nehmen sie in vielen Fällen Wasser auf, und zwar ist dasselbe entweder chemisch mit der krystallisirenden Substanz verbunden, oder blos mechanisch eingemengt. Das Wasser nämlich, welches krystallisirende Körper aufnehmen, ist entweder zu ihrer Existenz in einer bestimmten

Krystallform unumgänglich nothwendig, so dass, wenn sie weniger oder mehr, oder auch gar kein Wasser aufnehmen, die Form der Krystalle sich gänzlich verändert, oder es ist zum Krystallisiren, zur Erlangung einer bestimmten Form, nicht wesentlich erforderlich; im ersteren Falle ist es chemisch gebunden, im letztern nur als etwas Ausserwesentliches eingemengt. Das erstere steht der Quantität nach zu der krystallisirenden Substanz in einem stets gleichbleibenden Verhältnisse bei gleichbleibender Krystallform: so enthält das Glaubersalz stets 56 Proc., Borax 47,1 Proc., kohlensaures Natron 62,75 Proc. Wasser, wenn sie in der gewöhnlichen Krystallform auftreten. So wie aber die Wassermenge im Glaubersalz und kohlensaurem Natron nur $\frac{4}{5}$ der obigen beträgt, in Folge veränderter äusserer Verhältnisse, unter den die Krystallisation vor sich ging, sind die Krystalle beider von ganz anderer Form, so auch beim Borax mit der Hälfte der obigen Wassermenge. Aehnliche interessante Erscheinungen bieten noch unter andern das schwefelsaure Eisenoxydul, Manganoxydul und Zinkoxyd, wie an den betreffenden Orten näher erläutert ist. Die Wassermenge, welche ein Salz beim Krystallisiren aufnimmt, kann für jedes verschiedene Salz eine verschiedene sein; sie kann also nicht a priori bestimmt werden, sondern sie muss für jedes Salz durch den Versuch gefunden werden. Demungeachtet zeigt sich aber bei den Krystallen, welche chemisch gebundenes Wasser enthalten, das Gesetz der einfachen und multiplen Proportionen deutlich ausgesprochen, denn die Sauerstoffmenge des Wassers steht zur Sauerstoffmenge der Base eines Salzes oder des ganzen Salzes in einem einfachen Verhältniss in ganzen Zahlen. So ist z. B. der Sauerstoffgehalt im Krystallwasser des Glaubersalzes, Boraxes, kohlensauren Natrons zehnmal so gross als in dem Natron, der Base dieser Salze.

Die Temperatur, bei welcher die Krystallisation eines Salzes aus seiner wässrigen Auflösung vor sich geht, ist in vielen Fällen von Einfluss auf den Wassergehalt des Salzes. So krystallisirt Glaubersalz bei gewöhnlicher Temperatur mit 56 Procent Wasser; erwärmt man eine bis 33° gesättigte Glaubersalzlösung sehr langsam, so krystallisirt ein Salz heraus, welches nur 50 Procent Wasser enthält. Erhält man die Glaubersalzlösung bei einer Temperatur von 33°, ohne sie weder zu erhöhen noch zu erniedrigen, so krystallisirt das Salz wasserfrei heraus. Kochsalz krystallisirt bei — 10° mit 38 Proc. Wasser.

Die von verschiedenen Temperaturen abhängige Krystallisirbarkeit der Salze aus ihren Auflösungen wird in manchen Fällen zur Hervorbringung chemischer Zersetzungen benutzt. So bereitet man salzsaure Magnesia durch gegenseitige Zersetzung des Kochsalzes und der schwefelsauren Magnesia bei einer Kälte von — 3°, wobei Glaubersalz anschliesst, und salzsaure Magnesia in der Mutterlauge bleibt. Dieser Process lässt sich auch umkehren, erwärmt man nämlich eine gemischte Auflösung von salzsaurer Magnesia und Glaubersalz bis 30° und dampft bei dieser Temperatur weiter ab, so fällt Kochsalz als krystallinisches Pulver nieder und schwefelsaure Magnesia bleibt in der Flüssigkeit. Isomorphe Salze lassen sich durch Krystallisiren nicht scheiden, wenn sie nicht ein sehr verschiedenes Löslichkeitsvermögen besitzen.

Krystalle, welche chemisch gebundenes Wasser enthalten, schmelzen in der Wärme und verlieren bei fortgesetztem Erhitzen das Wasser allmählig, blasen sich dabei auf, schäumen und werden endlich zu einer schwammigen, trocknen Masse, z. B. der gebrannte Alaun, und pflegen dann sich nur lang-

sam im Wasser wieder aufzulösen. Solche Krystalle verwittern auch an der Luft, fatisciren, d. h. sie verlieren durch allmähliges Verdampfen von der Oberfläche aus ihr Wasser, welches bis zu dem gänzlichen Auseinanderfallen fortdauert, sie erscheinen mit Staub bedeckt; indem das die einzelnen Krystalltheile verbindende Wasser fehlt, wird der Zusammenhang aufgehoben, z. B. Glaubersalz. Einige zerfliessen leicht, wenn sie zum Wasserdampfe der Luft grosse Verwandtschaft besitzen, z. B. salzsaurer Kalk.

Gewisse Substanzen effloresciren beim Krystallisiren, d. h. sie steigen durch Capillarität an den Gefässwänden in die Höhe über den Rand hinweg, längs der äussern Fläche der Gefässe heraus, so dass sehr wenig oder nichts im Gefässe bleibt, z. B. Kaliumeisencyanid. Man kann diesen Uebelstand durch Beölen der Ränder vermeiden. Krystalle, welche mechanisch beigemengtes Wasser enthalten, verknistern, decrepitiren, wenn man sie auf heisse Körper streut, indem das Wasser sich in Dampf verwandelt und seine Krystallhülle mit Geräusch zerbricht.

§. 35.

Tabelle der Aequivalente der unzerlegten Körper.

Name des Körpers	Zeichen	Aequivalente.	
		O = 100.	H = 1.
Alumium	Al	170,900	13,694
Antimon	Sb	1612,903	129,239
Arsen	As	938,800	75,224
Baryum	Ba	855,290	68,533
Beryllium	Be	87,124	6,981
Blei	Pb	1294,645	103,738
Boron	B	136,204	10,914
Brom	Br	999,020	80,098
Cadmium	Cd	696,767	55,831
Calcium	Ca	250,000	20,000
Cerium	Ce	—	—
Chlor	Cl	443,280	35,517
Chrom	Cr	328,870	26,352
Didym	D	—	—
Eisen	Fe	350,000	28,000
Erbium	E	—	—
Fluor	Fl	235,435	18,865
Gold	Au	2458,330	196,982
Jod	J	1585,992	127,082
Iridium	Ir	1232,080	98,724
Kalium	K	488,856	39,171
Kobalt	Co	368,650	29,539
Kohlenstoff	C	75,000	6,000
Kupfer	Cu	395,600	31,699
Lanthan	La	—	—
Lithium	Li	81,660	6,543
Magnesium	Mg	158,140	12,671

Name des Körpers	Zeichen	Aequivalente.	
		O = 100.	H = 1.
Mangan	Mn	344,684	27,619
Molybdaen	Mo	596,100	47,764
Natrium	Na	289,729	23,215
Nickel	Ni	369,330	29,594
Niobium	Nb	—	—
Norium	No	—	—
Osmium	Os	1242,624	99,569
Palladium	Pd	665,477	53,323
Pelopium	Pe	—	—
Phosphor	P	392,041	31,414
Platin	Pt	1232,080	98,724
Quecksilber	Hg	1250,000	100,000
Rhodium	R	651,962	52,240
Ruthenium	Ru	651,000	52,163
Sauerstoff	O	100,000	8,000
Schwefel	S	200,000	16,000
Selen	Se	495,285	39,686
Silber	Ag	1349,660	108,146
Silicium	Si	277,778	22,258
Stickstoff	N	175,064	14,027
Strontium	Sr	545,929	43,744
Tantal	Ta	1148,365	92,016
Tellur	Te	801,760	64,244
Terbium	Tb	—	—
Thorium	Th	743,860	59,604
Titan	Ti	301,550	24,158
Uran	U	742,875	59,525
Vanadium	V	856,892	68,661
Wasserstoff	H	12,480	1,000
Wismuth	Bi	1130,377	106,600
Wolfram	W	1188,360	95,221
Yttrium	Y	—	—
Zink	Zn	406,591	32,579
Zinn	Sn	735,294	58,918
Zirkonium	Zr	419,728	33,632

Verhältniss des Preuss. Medicinalgewichts

Preussisches (Sächsisch., Braunschweigisch.) Medicinal-Gewicht.	Nürnberger Medicin.-Gewicht.				Bayersches Medicin.-Gewicht.				Oesterreichisches Medicin.-Gewicht.				Schwedisches Medicin.-Gewicht.			
	Unzen.	Drachmen.	Scrupel.	Grane.	Unzen.	Drachmen.	Scrupel.	Grane.	Unzen.	Drachmen.	Scrupel.	Grane.	Unzen	Drachmen.	Scrupel.	Grane.
Granum.	—	—	—	0. 98	—	—	—	0. 97	—	—	—	0. 84	—	—	—	0. 98
Grana 2.	—	—	—	1. 96	—	—	—	1. 95	—	—	—	1. 67	—	—	—	1. 97
„ 3.	—	—	—	2. 94	—	—	—	2. 92	—	—	—	2. 51	—	—	—	2. 95
„ 4.	—	—	—	3. 92	—	—	—	3. 90	—	—	—	3. 24	—	—	—	3. 94
„ 5.	—	—	—	4. 90	—	—	—	4. 87	—	—	—	4. 18	—	—	—	4. 92
„ 6.	—	—	—	5. 88	—	—	—	5. 85	—	—	—	5. 01	—	—	—	5. 91
„ 7.	—	—	—	6. 86	—	—	—	6. 82	—	—	—	5. 85	—	—	—	6. 89
„ 8.	—	—	—	7. 84	—	—	—	7. 80	—	—	—	6. 68	—	—	—	7. 88
„ 9.	—	—	—	8. 82	—	—	—	8. 77	—	—	—	7. 52	—	—	—	8. 86
„ 10.	—	—	—	9. 80	—	—	—	9. 74	—	—	—	8. 35	—	—	—	9, 85
„ 11.	—	—	—	10. 78	—	—	—	10. 72	—	—	—	9. 19	—	—	—	10. 83
„ 12.	—	—	—	11. 76	—	—	—	11. 69	—	—	—	10. 02	—	—	—	11. 82
„ 13.	—	—	—	12. 74	—	—	—	12. 67	—	—	—	10. 86	—	—	—	12. 80
„ 14.	—	—	—	13. 72	—	—	—	13. 64	—	—	—	11. 69	—	—	—	13. 79
„ 15.	—	—	—	14. 70	—	—	—	14. 62	—	—	—	12. 53	—	—	—	14. 77
„ 16.	—	—	—	15. 68	—	—	—	15. 59	—	—	—	13. 36	—	—	—	15. 76
„ 17.	—	—	—	16. 66	—	—	—	16. 56	—	—	—	14. 20	—	—	—	16. 74
„ 18.	—	—	—	17. 64	—	—	—	17. 54	—	—	—	15. 03	—	—	—	17. 72
„ 19.	—	—	—	18. 63	—	—	—	18. 51	—	—	—	15. 87	—	—	—	18. 71
Scrupulus.	—	—	—	19. 61	—	—	—	19. 49	—	—	—	16. 70	—	—	—	19. 69
Scrupuli 2.	—	—	1	19. 21	—	—	1	18. 48	—	—	1	13. 41	—	—	1	19. 39
Drachma.	—	—	2	18. 82	—	—	2	18. 46	—	—	2	10. 11	—	—	2	19. 08
Drachmae 2.	—	1	2	17. 63	—	1	2	16. 93	—	1	2	0. 22	—	1	2	18. 17
„ 3.	—	2	2	16. 45	—	2	2	15. 39	—	2	1	10. 33	—	2	2	17. 25
„ 4.	—	3	2	15. 26	—	3	2	13. 86	—	3	1	.0. 44	—	3	2	16. 33
„ 5.	—	4	2	14. 08	—	4	2	12. 32	—	4	—	10. 55	—	4	2	15. 42
„ 6.	—	5	2	12. 90	—	5	2	10. 78	—	5	—	0. 67	—	5	2	14. 50
„ 7.	—	6	2	11. 71	—	6	2	9. 25	—	5	2	10. 78	—	6	2	13. 58
Uncia.	—	7	2	10. 53	—	7	2	7. 71	—	6	2	0. 89	—	7	2	12. 67
Unciae 2.	1	7	2	1. 06	1	7	1	15. 42	1	5	1	1. 77	1	7	2	5. 33
„ 3.	2	7	1	11. 59	2	7	1	3. 13	2	4	—	2. 66	2	7	1	18. 00
„ 4.	3	7	1	2. 12	3	7	—	10. 85	3	2	2	3. 55	3	7	1	10. 66
„ 5.	4	7	—	12. 65	4	6	2	18. 56	4	1	1	4. 44	4	7	1	3. 33
„ 6.	5	7	—	3. 18	5	6	2	6. 27	5	—	—	5. 32	5	7	—	15. 99
„ 7.	6	6	2	13. 71	6	6	1	13. 98	5	6	2	6. 21	6	7	—	8. 66
„ 8.	7	6	2	4. 24	7	6	1	1. 69	6	5	1	7. 10	7	7	—	1. 32
„ 9.	8	6	1	14. 77	8	6	—	9. 40	7	4	—	7. 98	8	6	2	13. 99
„ 10.	9	6	1	5. 30	9	5	2	17, 11	8	2	2	8. 87	9	6	2	6. 65
„ 11.	10	6	—	15. 83	10	5	2	4. 82	9	1	1	9. 76	10	6	1	19. 32
Libra.	11	6	—	6. 30	11	5	1	12. 54	10	—	—	10. 64	11	6	1	11. 98

zum Medicinalgewichte anderer Länder.

Belgisches Medicin.-Gewicht.				Englisches Medicin.-Gewicht.				Aelteres Französ. Medicin.-Gewicht.				Neues Französ. Medicin.-Gewicht.
Unzen.	Drachmen.	Scrupel.	Graines.	Unzen.	Drachmen.	Scrupel.	Grains.	Unzen.	Drachme	Scrupel.	Grains.	Grammes.
—	—	—	0. 94	—	—	—	0. 94	—	—		1. 15	0. 0609
—	—	—	1. 87	—	—	—	1. 88	—	—		2. 29	0. 1218
—	—	—	2. 81	—	—	—	2. 82	—	—		3. 44	0. 1827
—	—	—	3. 74	—	—	—	3. 76	—	—		4. 59	0. 2436
—	—	—	4. 68	—	—	—	4. 70	—	—		5. 73	0. 3045
—	—	—	5. 61	—	—	—	5. 64	—	—		6. 88	0. 3654
—	—	—	6. 55	—	—	—	6. 58	—	—		8. 03	0. 4263
—	—	—	7. 48	—	—	—	7. 52	—	—		9. 17	0. 4872
—	—	—	8. 42	—	—	—	8. 46	—	—		10. 32	0. 5481
—	—	—	9. 35	—	—	—	9. 40	—	—		11. 47	0. 6090
—	—	—	10. 29	—	—	—	10. 34	—	—		12. 61	0. 6699
—	—	—	11. 23	—	—	—	11. 28	—	—		13. 76	0. 7308
—	—	—	12. 16	—	—	—	12. 22	—	—		14. 91	0. 7917
—	—	—	13. 10	—	—	—	13. 16	—	—		16. 05	0. 8526
—	—	—	14. 03	—	—	—	14. 10	—	—		17. 20	0. 9135
—	—	—	14. 97	—	—	—	15. 04	—	—		18. 35	0. 9744
—	—	—	15. 90	—	—	—	15. 98	—	—		19. 49	1. 0353
—	—	—	16. 84	—	—	—	16. 92	—	—		20. 64	1. 0962
—	—	—	17. 77	—	—	—	17. 86	—	—		21. 78	1. 1571
—	—	—	18. 71	—	—	—	18. 80	—	—		22. 93	1. 2180
—	—	1	17. 42	—	—	1	17. 60	—	—		45. 86	2. 4360
—	—	2	16. 13	—	—	2	16. 40	—	—		68. 79	3. 6540
—	1	2	12. 25	—	1	2	12. 79	—	1		65. 59	7. 3080
—	2	2	8. 38	—	2	2	9. 19	—	2		62. 38	00. 9620
—	3	2	4. 50	—	3	2	5. 58	—	3		59. 18	14. 6160
—	4	2	0. 63	—	4	2	1. 98	—	4		55. 97	18. 2700
—	5	1	16. 75	—	5	1	18. 37	—	5		52. 77	21. 9240
—	6	1	12. 88	—	6	1	14. 77	—	6		49. 56	25. 5780
—	7	1	9. 00	—	7	1	11. 17	—	7		46. 35	29. 2320
1	6	2	18. 01	1	7	—	2. 33	1	7		20. 71	58. 4639
2	6	1	7. 01	2	6	1	13. 50	2	6		67. 06	87. 6959
3	5	2	16. 01	3	6	—	4. 66	3	6		41. 42	116. 9278
4	5	1	5. 01	4	5	1	15. 83	4	6		15. 77	146. 1598
5	4	2	14. 02	5	5	—	7. 00	5	5		62. 13	175. 3917
6	4	1	3. 02	6	4	1	18. 16	6	5		36. 48	204, 6237
7	3	2	12. 02	7	4	—	9. 33	7	5		10. 84	233. 8557
8	3	1	1. 03	8	3	2	0. 49	8	4		57. 19	263. 0876
9	2	2	10. 03	9	3	—	11. 66	9	4		31. 55	292. 3196
10	2	—	19. 03	10	2	2	2. 83	10	4		5. 90	321. 5515
11	1	2	8. 03	11	2	—	13. 99	11	3		52. 25	350. 7835

Die

pharmacologisch-wichtigen Elemente und ihre Verbindungen.

A. Nichtmetalle.

§. 36.

Sauerstoff.

O = 100 oder = 8.

1. *Vorkommen in der anorganischen und organischen Natur und Geschichte.*

2. *Reindarstellung*

a. aus Quecksilberoxyd,
b. Manganhyperoxyd,
c. aus chlorsaurem Kali,
d. aus chromsaurem Kali.

3. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Farbe, Geruch, Geschmack, Verhalten zum Licht, zu den flüssigen Lösungsmitteln.*

4. *Chemische Processe und Producte, welche durch den Sauerstoff hervorgerufen werden.*

a. Oxydation:
α. feurige Oxydation (das Entzünden, Verbrennen, Verlöschen);
β. dunkele Oxydation (das Athmen, das Verwesen, der Bleichprocess);
γ. mittelbare Oxydation (Metalle in Berührung mit Säuren, Säureradicale in Berührung mit Basen).

b. Oxyde und deren Nomenclatur:
α. Saure Oxyde oder Sauerstoffsäuren;
β. basische Oxyde oder Sauerstoffbasen;
γ. neutrale Oxyde (Suboxyde, Hyperoxyde).

c. Sauerstoffsalze und deren Nomenclatur:
α. neutrale Sauerstoffsalze;
β. saure Sauerstoffsalze;
γ. basische Sauerstoffsalze;
δ. Doppelsalze.

d. Die Desoxydation: die Reduction der Metalle, der vegetabilische Lebensprocess, die Erhaltung der constanten Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

5. *Therapeutische Anwendung.*

(vergl. II. Hauptabschnitt §. 822 u. ff.)

Zusatz ad 2. Die Bereitung von Sauerstoffgas mittelst chromsauren Kali's ist von *Balmain* angegeben worden und besteht in Folgendem: Man übergiesst in einer kleinen, aber im Verhältnisse zu den darin zu behandelnden Materialien geräumigen, Retorte mit Gasableitungsrohr 3 Theile zerriebenes rothes chromsaures Kali mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und erhitzt die Mischung vorsichtig über der Weingeistlampe, so lange als noch Gas entweicht. Die Chromsäure verliert die Hälfte ihres Sauerstoffes und das chromsaure Kali wird

in schwefelsaures Chromoxyd-Kali verwandelt nämlich: $KO2CrO^3 + 4H^2OSO^3 = KOCr^2O^3$ $4 S^2O + 3 O$. Die Ausbeute an Sauerstoff beträgt dem Gewichte nach etwas über $\frac{1}{6}$ vom Gewichte des chromsauren Kali's oder von 1 Unze ungefähr 200 Kubikzoll, etwas über 3 Preuss. Quart. Im Uebrigen kann ich jedoch die Methode nicht empfehlen, sie steht der mittelst chlorsauren Kali's in jeder Beziehung nach.

§. 37.

Wasserstoff.

H = 12,5 oder = 1.

1. *Vorkommen im anorganischen und organischen Reiche.*
2. *Reindarstellung.*
3. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit (Aëronautik), Farbe, Geruch und Geschmack, Verhalten zum Licht, zu den flüssigen Lösungsmitteln, Brennbarkeit.*
4. *Chemisches Verhalten gegen anderweitige Elemente im Allgemeinen.*

(Vergl. II. Hauptabschnitt §. 568 u. ff.)

Zusatz ad 2 und 3. Die chemische Action zwischen Schwefelsäure, Wasser und Eisen findet weit langsamer statt, als zwischen Schwefelsäure, Wasser und Zink, besonders wenn letzteres, wie es gewöhnlich der Fall ist, nicht absolut frei ist von fremden Metallen, daher auch bei Anwendung von Zink in gleicher Zeit eine weit grössere Menge Wasserstoffgas entwickelt wird. Aus diesem Grunde gab man auch früher bei Füllung von Luftballons der Anwendung von Zink, ungeachtet seines weit höheren Preises, den Vorzug. Durch Zusatz einer sehr kleinen Quantität von aufgelöstem Platinchlorid zur verdünnten Schwefelsäure wird indess auch bei Anwendung von Eisen die chemische Action so ausserordentlich beschleunigt, dass hierdurch jener Nachtheil vollkommen ausgeglichen wird. — Die Auflösung von 1 Unze Eisen bewirkt die Entwickelung von ungefähr 700 Kubikzoll Wasserstoffgas; Zink etwas weniger, in dem Verhältnisse als das Aequivalent des Zinkes grösser ist als das des Eisens.

1000 Cubik-Centimeter reines Wasserstoffgas wiegen bei 0° und 760 Millim. Barometerstand 89,8 Milligramme, hiernach wiegen

1 Pariser K.-Zoll	0,02925	Preuss.	Gran.
1 Rheinl. „	0,02037	„	„
1 Pariser K.-Fuss	50,5444	„	„
1 Rheinl. „	45,5887	„	„

Ad 4. Der Wasserstoff zeigt zu den Metallen nur ein sehr geringes Vereinigungsbestreben, und auch diess nur im statu nascenti. Unter den basischen ist es das Kalium allein, von dem eine Verbindung mit Wasserstoff bekannt ist. Unter den säurebildenden sind es Tellur, welche in Bezug auf Wasserstoff dem Schwefel ähnlich sich verhält, Arsen und Antimon, von denen Verbindungen mit Wasserstoff dargestellt worden sind, welche aber nur im statu nascenti sowohl des Wasserstoffes als auch des Metalles vor sich gehen. Sie sind gasförmig und werden, mit Ausnahme des Tellurwasserstoffes durch Hitze zerlegt. — Sehr zahlreich dagegen sind die Verbindungen des Wasserstoffes mit den Metalloiden und zwar ganz besonders mit Kohlenstoff, welche, gleich wie die weniger zahlreichen Stickstoffverbindungen, entweder neutral oder als basen- und säurebildende Radicale sich verhalten. — Die Verbindungen des Wasserstoffes mit den Oxygenoiden sind entweder neutral und amphoterisch zugleich (das Wasser), oder ausschliesslich sauer (die sogenannten Wasserstoffsäuren), der Wasserstoff darin ist aber immer das gesäuerte Princip.

§. 38.

Wasserstoff und Sauerstoff.

Wasser.

HO = 112, 5 oder 9.

1. *Zusammensetzung: analytische und synthetische Beweisführung, Zusammensetzungsverhältnisse.*

2. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Farbe, Geruch, Geschmack, Verhalten zum Licht und zur Wärme.*

3. *Chemische Verhältnisse und Verbindungen.*
   a. *Hydratwasser:*
      α. *Saures Wasser;*
      β. *Basisches Wasser;*
      γ. *Salinisches Wasser.*
   b. *Krystallisationswasser.*
   c. *Lösungswasser.*

4. *Verschiedenartigkeit und Prüfung.*
   a. *Regenwasser;*
   b. *Flusswasser;*
   c. *Quellwasser;*
   d. *Mineralwasser;*
   e. *Destillirtes Wasser;*
   f. *Medicinische destillirte Wässer.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 208 u. ff.)

Zusatz ad 3. Das Wasser ist der höchst wichtige Vermittler vieler chemischer Processe, welche die Vernichtung alter und die Erzeugung neuer Körper zum Entzwecke haben. Hierbei ist aber das Wasser nicht bloss dadurch wirksam, dass es die Stoffe, welche aufeinander einwirken sollen, auflöst und so ihre Wechselwirkung vermittelt (corpora non agunt nisi soluta), oder die Producte der Wechselwirkung aufnimmt und so deren Entstehung bedingt (prädisponirende Verwandtschaft), sondern seine Wirksamkeit besteht ausserdem sehr häufig noch darin, dass es dabei selbst als Wasser vernichtet wird, wobei es entweder als Sauerstoff und Wasserstoff einem der neuen Körper incorporirt wird, und dadurch dessen Entstehen wesentlich mit bedingt, wie z. B. beim Zuckerbildungsprocess aus Stärke, bei der Weingeistbildung bei Zerlegung gewisser Aetherarten durch Kalilauge; oder den zur Bildung des einen oder des anderen Productes nöthigen Sauerstoff oder Wasserstoff hergiebt, während der nicht aufgenommene Bestandtheil frei wird, wie z. B. bei der Entstehung schwefelsaurer Metalloxyde beim Aufeinanderwirken von Schwefelsäure und Wasser auf gewisse Metalle, ferner bei der Entstehung von Chlorwasserstoff, wenn Chlorwasser der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt ist, bei der Assimilation von Kohlensäure seitens der Pflanzen, wenn diese in einem wasser- und kohlensäurehaltigen Medium unter dem Einflusse des Lichtes vegetiren. Oder endlich es geht der eine Bestandtheil des Wassers in das eine, der andere in das andere neue Product ein und bedingen so die Entstehung beider, wie z. B. bei der Verwandlung des Harnstoffes in kohlensaures, des Oxamids in oxalsaures, der Blausäure in ameisensaures Ammoniumoxyd, ferner bei den Processen, welche die Gewinnung von Chlor- oder Cyanwasserstoffsäure zum Entzwecke haben, wobei nicht selten auch die verschiedene Quantität des vorhandenen Wassers von Einfluss auf die Art der Producte ist.

Gleichwie aber, wie eben erwähnt, das Wasser unter dem Einfluss chemischer Kräfte sehr leicht in seine Elemente zerlegt wird, welche, in andere Substanzen übergehend, eine Umwandelung dieser letzteren und somit eine Entstehung neuer Substanzen veranlassen, eben so wird auch andererseits unter demselben Einflusse häufig die Bildung anderer Körper dadurch hervorgerufen, dass Wasserstoff und Sauerstoff in dem relativen Verhältnisse, worin beide Wasser bilden, aus Verbindungen aus- und zu Wasser zusammentreten, wie z. B. bei der Aufeinanderwirkung von sogenannten Wasserstoffsäuren und basischen Oxyden, bei der Bildung von Blausäure aus ameisensaurem Ammoniak und unzähligen anderen chemischen Metamorphosen.

§. 39.

Schwefel.

S = 200,75 oder 16,06

1. *Vorkommen in der anorganischen und organischen Natur, und Gewinnung.*

2. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand (Polymorphie), Farbe, Geruch und Geschmack, Verhalten zur Wärme (Allotropie), zu den flüssigen Lösungsmitteln.*

3. *Chemisches Verhalten gegen anderweitige chemische Elemente im Allgemeinen: Sauerstoff-Schwefelverbindungen, Sulfosäuren, Sulfobasen, Sulfosalze, Supersulfurete.*

4. *Pharmacologisch-wichtige Präparate;*
   a. *Schwefelblumen oder sublimirter Schwefel;*
   b. *Gewaschene Schwefelblumen oder gereinigter Schwefel;*
   c. *Präcipitirter Schwefel;*
   d. *Schwefelbalsam.*

5. *Erkennung und Prüfung.*

6. *Therapeutische Anwendung.*

(Vergl. II. Hauptabschnitt §. 940 u. ff.)

Zusatz ad 3. Ausser den bereits länger bekannten, im II. Hauptabschnitte §. 943 erwähnten vier Säuerungsstufen des Schwefels, nämlich der unterschwefeligen Säure $= S^2O^2$, der schwefeligen Säure $= SO^2$, der Unterschwefelsäure $= S^2O^5$ und der Schwefelsäure $= SO^3$ sind in letzter Zeit noch drei Arten von Schwefelsäuren entdeckt worden, welche sämmtlich der Unterschwefelsäure ähnlich, 5 Aeq. Sauerstoff enthalten. Man hat hiervon Veranlassung genommen, diese vier Säuren in eine Gruppe zu vereinigen, und im Allgemeinen mit dem Namen Thionsäuren (von θειον, Schwefel) zu bezeichnen, insbesondere aber durch Verbindung dieses Namens mit griechischen Zahlwörtern, welche sich auf die Anzahl von Schwefelaequivalenten, die darin mit den 5 Aeq. Sauerstoff verbunden sind, beziehen, zu unterscheiden, nämlich

Dithionsäure (Unterschwefelsäure)	$= S^2O^5$
Trithionsäure	$= S^3O^5$
Tetrathionsäure	$= S^4O^5$
Pentathionsäure	$= S^5O^5$

Von allen diesen Säuerungsstufen des Schwefels, älterer und neuerer Entdeckung, dürfte vielleicht nur die schwefelige und die Schwefelsäure wahre Verbindungen erster Ordnung, die übrigen aber gepaarte Säuren sein.

Zusätze ad 4. Die Ph. Bor. Ed. VI hat drei Arten Schwefel aufgenommen, nämlich:

1. Sublimirter Schwefel oder Schwefelblumen (*Sulfur sublimatum s. Flores Sulphuris*): Ein feines gelbes Pulver, sehr häufig durch anhängende Schwefelsäure säuerlich reagirend. Es wird in eigenen Werkstätten bereitet. Man hüte sich, dass es nicht mit geschwefeltem Selen oder Arsen verunreinigt sei.
2. Gereinigter Schwefel oder gewaschene Schwefelblumen (Sulphur depuratum s. Flores Sulphuris loti): Sublimirter Schwefel wird zuerst zu wiederholten Malen mit gemeinem, zuletzt mit destillirtem Wasser abgewaschen, bis er von anhängender Säure vollkommen frei ist. Dann wird er getrocknet und, gesiebt, in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt. — Es sei ein sehr trockenes, feines, gelbes Pulver, von aller anhängenden Säure frei.
3. Präcipitirter Schwefel oder Schwefelmilch (Sulphur praecipitatum s. Lac sulphuris): Nimm frisch gebrannten Kalk ein Pfund. Nachdem derselbe in einem eisernen Kessel durch Uebergiessen mit sechs Pfund gemeinen Wassers in eine breiige Masse verwandelt worden, füge hinzu sublimirten Schwefel zwei Pfund, gemeines Wasser vier und zwanzig Pfund, koche das Gemisch unter fortdauerndem Umrühren und stetigem Ersatze des verdampfenden Wassers eine Stunde hindurch und filtrire endlich durch ein leinenes Tuch. Den Rückstand koche mit funfzehn Pfund gemeinen Wassers von Neuem eine halbe Stunde, filtrire und süsse das Zurückbleibende mit heissem Wasser ab. Die erhaltenen Flüssigkeiten stelle in wohlverschlossenen Flaschen durch einige Tage bei Seite, dann filtrire und verdünne das Filtrat mit soviel gemeinem Wasser, dass das Gewicht des Ganzen vierzig Pfund betrage Diese Flüssigkeit giesse dann in ein passendes Gefäss und füge unter stetigem Umrühren eine Mischung aus drei Pfund Chlorwasserstoffsäure und sechs Pfund Wasser hinzu, oder soviel davon bis eine abfiltrirte kleine Probe von der Flüssigkeit beim Hinzufügen von Säure nur wenig getrübt erscheint. Den Niederschlag sammele sogleich auf ein Seihetuch, süsse ihn mit gemeinem Wasser wohl aus und trage ihn aus diesem

in eine Mischung aus vier Unzen Chlorwasserstoffsäure und vier Pfund Wasser ein. Das Gemisch lasse unter zuweiligem Umrühren durch einige Stunden stehen, bringe es dann auf das Seihetuch zurück, süsse das Zurückgebliebene zuerst mit gemeinem, dann mit destillirtem Wasser sorgfältig aus, trockne es an einem 25 bis 35° C. warmen Orte und bewahre es endlich, zerrieben, in wohlverschlossenen Gefässen auf. — Es sei ein sehr feines Pulver, von blassgelber Farbe, geruchlos, im Feuer vollständig flüchtig.

ad 6. Da der Schwefel in Wasser gänzlich unlöslich ist, so kann dessen Resorption nur in Folge einer chemischen Wechselwirkung zwischen demselben und gewissen Bestandtheilen der Flüssigkeiten des Organismus stattfinden. Es sind dies besonders die in den letztern vorhandenen Salze mit alkalischer Basis und alkalischer Reaction, nämlich die kohlensauren und dreibasischen phosphorsauren Salze. Diese Salze lösen Schwefel auf unter Bildung eines alkalischen Sulfurets und eines unterschwefeligsauren Salzes, und zwar geht dies um so leichter vor sich, je feiner zertheilt der Schwefel dem Organismus dargeboten wird, daher die weit energischere Wirksamkeit des präcipitirten Schwefels. Ganz besonders wird aber die Einwirkung des Schwefels durch die gleichzeitige Anwendung alkalischer Mittel unterstützt. Solche Mittel sind bei innerlicher Anwendung die weisse Magnesia, das phosphorsaure Natron, die Verbindungen der Alkalien mit organischen Säuren (Essigsäure, Weinsteinsäure), bei äusserer Anwendung die kohlensauren Alkalien. —

Miahle theilt in dieser Beziehung nachstehende Formeln mit:

Pulvis sulfurato-magnesicus.

Rp. Sulfuris loti, Magnesiae carbonicae aa drachm. quatuor. M. et div. in part. xviij. s. Täglich ein Pulver. — Von *Biete* und *Cazenave* bei gewissen Affectionen der Haut, besonders chronischem Exzema und Psoriasis häufig und mit Erfolg angewandt.

Pilulae sulfurato-alcalinae.

Rp. Sulfuris loti, Magnesiae carbonicae aa Dr. unam Saponis medicati Dr. dimidiam f. c. aq. q. s. pilulae xxxx s. 4—6 Stück täglich. — Gegen ähnliche Affectionen wie die vorhergehende Zusammensetzung und ausserdem gegen gewisse Fälle von Haemorrhoidalflüssen.

Unguentum sulfurato-alcalinum d'Helmerich.

Rp. Sulfuris sublimati partes duas, Kali carbonici sicci partem unam Axungiae Porci partes octo.
M. f. Ungt.

Unguentum sulfurato alcalinum fortius.

Rp. Kali caustici partem unam, solve in Aquae parte dimidia, tum adde Sulfuris sublimati partes duas, dein Axungiae partes decem; fiat Unguentum.

Balsamum sulfurato-alcalinum s. antipsoricum.

Rp. Sulfuris sublimati partes quinque, Kali carbonici, partes tres. Terantur simul mortario porcellanico et sensim addatur solutionem Saponis animalis partibus quatuor in Aquae coloniensis partibus vinginti.

§. 40.

Schwefel und Sauerstoff.

Schwefelsäure oder Monothionsäure.

SO^3 = 500,75 oder 40,06.

1. *Zusammensetzung, Vorkommen und Gewinnung: rauchende Schwefelsäure (wasserfreie Schwefelsäure), englische Schwefelsäure, rectificirte Schwefelsäure.*

2. *Erkennung und Prüfung.*

3. *Chemisches Verhalten der Schwefelsäure zu andern Körpern: zum Wasser, zu den Metallen, zu den Basen und Salzen, zu organischen Körpern (gepaarte Schwefelsäuren), zum lebenden Körper (Gegenmittel).*

4. *Schwefelsaure Salze und deren allgemeine Verhältnisse: Zusammensetzung, Verhalten zum Wasser, in der Hitze für sich und in Berührung mit Kohle, zu organischen Substanzen auf nassem Wege, Erkennung.*

5. *Therapeutische Anwendung.*

(Vergl. II. Hauptabschnitt §. 136 u. ff.)

Zusatz ad 1. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat folgende drei Arten von Schwefelsäure aufgenommen und äussert sich darüber wie folgt:

1. Acidum sulphuricum crudum. Eine farblose, höchst ätzende Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, aus Schwefelsäure und Wasser bestehend, bisweilen Blei und Eisen, auch Salpetersäure und andere fremdartige Stoffe enthaltend. Die mit Arsenik verunreinigte Säure muss verworfen werden. Spec. Gew. 1,840 bis 1,845. Man bewahre sie vorsichtig auf. Sie wird in chemischen Fabriken bereitet.
2. Acidum sulphuricum dilutum. Nimm rectificirte Schwefelsäure 1 Pfund, mische es durch Eintröpfeln mit 5 Pfund destillirtem Wasser. Sie sei klar und farblos.
3. Acidum sulfuricum rectificatum s. depuratum: Rohe Schwefelsäure rectificire aus einer ins Sandbad gelegten gläsernen Retorte mit Verwerfung des zuerst übergehenden 16ten Theiles. Die erhaltene Säure bewahre in mit Glasstöpseln versehenen Gefässen auf. — Sie ist farblos, höchst ätzend, von schwefelsaurem Blei, Arsenik und auch von Salpetersäure frei. Spec. Gew. = 1,845. Sie enthält 81 Theile wasserfreie Säure in 100 Theilen.

ad 3. Keine unter den organischen Säuren ruft in Berührung mit organischen Körpern häufiger die Entstehung von gepaarten Säuren (vgl. S. 41) hervor als die Schwefelsäure, daher die Zahl der bis jetzt bekannten gepaarten Schwefelsäuren ziemlich bedeutend ist. Was ihre Zusammensetzungsweise anlangt, so bieten sie mehrere Mannigfaltigkeiten dar, theils je nach der Art des organischen Körpers, theils je nachdem wasserleere oder concentrirte Schwefelsäure angewendet worden. In manchen Fällen veranlasst nur die erstere die Bildung einer gepaarten Säure, in anderen beide, und das entstandene Product ist auch bei Gleichartigkeit des organischen Körpers in seinen Eigenthümlichkeiten, nicht immer aber in seiner procentischen Zusammensetzung verschieden, wie z. B. die Isaethion- und die Aethionsäure.

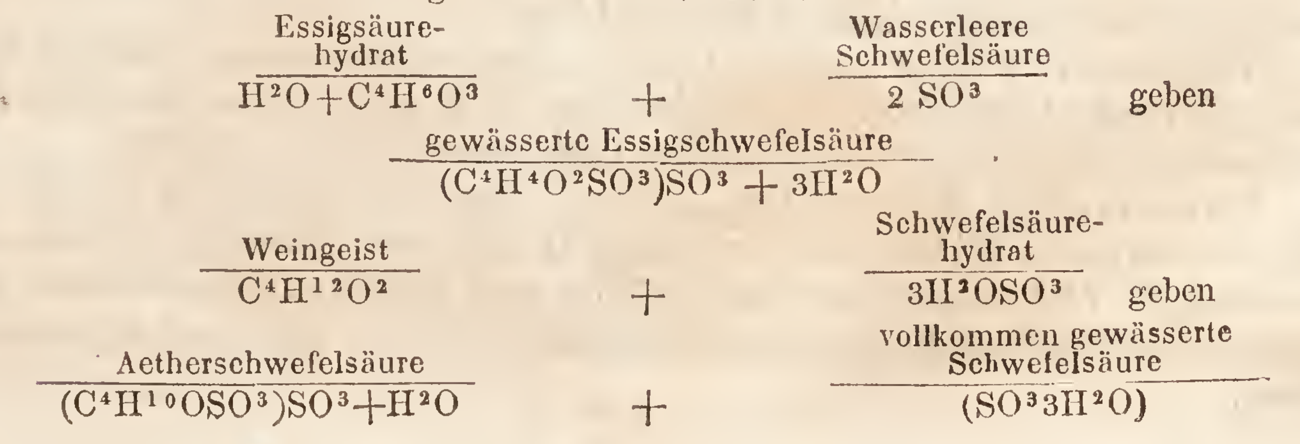
Man muss zunächst gepaarte Schwefelsäuren unterschieden, bei deren Entstehung die Wasserbildung nicht allein auf Kosten der organischen Substanz, sondern auch der Schwefelsäure stattgefunden hat, so dass der in der gepaarten Säure enthaltene Schwefel nicht vollständig als Schwefelsäure, sondern theilweis auch als schwefelige Säure sich darin vorfindet, welche mit den übrig gebliebenen Elementen von der organischen Substanz den neutralen Paarling constituirt, welcher mit 1 Aeq. SO^3 die gepaarte Säure bildet, deren Sättigungscapacität dieser Schwefelsäuremenge entspricht. Derartige gepaarte Schwefelsäuren sind z. B.

$$\text{Die Benzinschwefelsäure} = \underbrace{C^{12}H^{10}SO^2}_{\text{Sulfobenzin}} + SO^3$$

$$\text{Die Naphthalinschwefelsäure} = \underbrace{C^{28}H^{26}SO^2}_{\text{Sulfonaphthalin}} + SO^3$$

Diese beiden gepaarten Paarlinge sind in isolirter Form bekannt.

Die zweite Art von gepaarten Schwefelsäuren wird von denen ausgemacht, bei deren Entstehung der Sauerstoff der Schwefelsäure an der Wasserbildung keinen Antheil nimmt, in denen folglich aller Schwefel als Schwefelsäure enthalten ist, welche aber zur Hälfte mit dem, was von dem organischen Körper nach Austritt von Wasserelementen übrig bleibt, als integrirender Bestandtheil des Paarlings verbunden ist, Z. B.



$$\underbrace{H^2O + C^4H^6O^3}_{\text{Essigsäurehydrat}} + \underbrace{2\,SO^3}_{\text{Wasserleere Schwefelsäure}} \text{ geben } \underbrace{(C^4H^4O^2SO^3)SO^3 + 3H^2O}_{\text{gewässerte Essigschwefelsäure}}$$

$$\underbrace{C^4H^{12}O^2}_{\text{Weingeist}} + \underbrace{3H^2OSO^3}_{\text{Schwefelsäurehydrat}} \text{ geben } \underbrace{(C^4H^{10}OSO^3)SO^3 + H^2O}_{\text{Aetherschwefelsäure}} + \underbrace{(SO^3 3H^2O)}_{\text{vollkommen gewässerte Schwefelsäure}}$$

Im ersten Beispiel wird die Bildung der gepaarten Schwefelsäure durch wasserleere, im zweiten durch höchst concentrirte oder einfach gewässerte Schwefelsäure hervorgerufen. Da die gepaarten Schwefelsäuren mit Kalk, Baryt und meistens leicht lösliche Verbindungen eingehen, so können sie von der beigemengten bloss gewässerten Schwefelsäure leicht auf die Weise getrennt werden, dass man das mit Wasser verdünnte Gemenge mit den kohlensauren Verbindungen der einen dieser Basen neutralisirt, das gelöste gepaarte schwefelsaure Salz von dem unlöslichen ungepaarten trennt, und die Lösung dann vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt.

Je nach der neutralen, basischen oder sauren Eigenthümlichkeit des in dem Paarling enthaltenen organischen Körpers, entspricht die Sättigungscapacität der darin enthaltenen Schwefelsäuremenge, oder sie ist um die Hälfte vermindert, oder endlich sie ist grösser. Das erstere findet unter andern bei der Benzoëschwefelsäure, das zweite bei der Aetherschwefelsäure, das dritte endlich bei der Bernsteinschwefelsäure statt.

§. 41.

Schwefelige oder monothionige Säure.

SO^2 = 400,75 oder 32,06.

1. *Bildung und Reindarstellung.*
2. *Eigenschaften und chemisches Verhalten (Verwandlung in unterschwefelige Säure und in Unterschwefelsäure).*
3. *Therapeutische Anwendung.*

(Vergl. II. Hauptabschnitt §. 144 u. ff.)

§. 42.

Schwefel und Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff oder Wasserstoffsulfid.

HS = 213,25 oder 17,06.

1. *Bildung, Vorkommen und Reindarstellung.*
2. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Verhalten zam Wasser.*
3. *Verhalten gegen Metalloxyde.*
4. *Therapeutische Anwendung.*

(Vergl. II. Hauptabschn. §. 78 u. ff.)

§. 43.

Chlor.

Cl = 443,21 oder 35,5.

1. *Vorkommen und Reindarstellung.*
2. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Farbe, Geruch, Verhalten zum Lichte, zur Wärme, zu den flüssigen Lösungsmitteln, zu farbigen, riechenden und miasmatischen Stoffen.*
3. *Chemisches Verhalten gegen anderweitige Körper im Allgemeinen: Chlor und Sauerstoff (Chlor und Alkalien), Chlor und Wasserstoff, Chlor und Schwefel, Chlor und Metalle (Nomenclatur und allgemeine Eigenthümlichkeiten der Chlormetalle), Chlor und organische Körper.*

4. *Pharmaceutische Zubereitungen: Chlorwasser, dessen Bereitung, Erkennung und Prüfung.*
5. *Therapeutische Anwendung* (§. **234** *u.* **387**).
(Vergl. II. Hauptabschn. §. 231 u. 383.)

Zusatz ad 4. Die Ph. Bor. Ed. VI. giebt zur Bereitung des Chlorwassers nachstehende Vorschrift:

Chlorflüssigkeit (Liquor Chlori). Nimm Chlorwasserstoff-Säure dreizehn Unzen, gemeines Wasser, pulverisirten Braunstein, von jedem vier Unzen. Schütte es in einen gläsernen Kolben. Mit der Oeffnung desselben verbinde man dergestalt ein gebogenes, in eine Flasche reichendes Glasrohr, in welcher zum inneren Gebrauche destillirtes, zum äusseren Brunnenwasser neun Pfund vier Unzen enthalten sind, dass die Oeffnung des Rohres bis auf den Boden der Flasche, welche offen bleibt, unter Wasser taucht.

Der Kolben werde an einem schicklichen Orte oder unter freiem Himmel einer gelinden Wärme ausgesetzt, bis alles Gas langsam ausgetrieben ist. Die hieraus erhaltene Flüssigkeit bewahre man an einem dunklen Orte in vollgefüllten, kleinen, mit Glasstöpseln versehenen Flaschen auf. — Sie sei klar, von Farbe gelblich-grün, und entfärbe Lackmuspapier sogleich.

(Die Stelle der in §. 233 des II. Hauptabschnitts erwähnten als Chlorprobeflüssigkeit dienenden salpetersauren Quecksilberoxydullösung kann auch eine frisch bereitete Lösung von anderthalb Gran Eisenpulver in 15 Gran officineller Salzsäure, welcher man nach geschehener Auflösung des Eisens eine Unze Wasser zusetzt, ersetzen. Zu dieser Probeflüssigkeit setzt man allmälig von einer abgewogenen Menge des zu prüfenden Chlorwassers zu, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit einem Tropfen einer verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz keine Bläuung mehr veranlasst. Man wägt hierauf, wie viel zur Erreichung dieses Ziels von dem Chlorwasser verbraucht worden. Der Gehalt desselben an freiem Chlor ist = 1 Gran.)

ad 5. Das Chlor gehört in Verbindung mit Wasser zu den kräftigsten oxydirenden Mitteln, indem es bei gleichzeitiger Anwesenheit oxydirbarer Körper, zu denen alle organische Zusammensetzungen mehr oder weniger gehören, eine Theilung der letzteren in Wasserstoff, mit dem es sich zu Chlorwasserstoffsäure verbindet und Sauerstoff, welcher an die oxydirbare Verbindung, und zwar zunächst an die am leichtesten oxydirbare, übergeht, hervorruft. Das hauptsächlich wirksame Agens bei der therapeutischen Anwendung des Chlorwassers ist also vor Allem der Sauerstoff in statu nascenti. Eine treffliche Arbeit über diesen Gegenstand und in diesem Sinne hat Dr. *Zengerle* im Allgem. med. Correspondenzblatt Würtembergs No. 34 geliefert. Ausserdem sind auch alle die therapeutische Anwendung und Benützung des Chlors betreffenden Erfahrungen sehr sorgfältig und erschöpfend zusammengestellt worden von ***Riecke*** in seinem Werke: Die neueren Arzneimittel u. s. w. S. 200 u. ff.

§. 44.

Chlor und Wasserstoff.

Chlorwasserstoff oder Wasserstoffchlorid.

HCl = 455,71 oder **36,5.**

1. *Bildung und Zusammensetzung.*
2. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Verhalten gegen Licht und Wärme, gegen Wasser.*
3. *Flüssige Chlorwasserstoffsäure: Reindarstellung, Eigenschaften, Erkennung und Prüfung.*
4. *Verhalten gegen Metalle und Metalloxyde.*
5. *Therapeutische Anwendung.*
(Vergl. II. Hauptabschnitt §. 90 u. ff.)

Zusatz ad 3. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat zwei Arten von flüssiger Chlorwasserstoffsäure aufgenommen, nämlich:

1. Rohe Chlorwasserstoffsäure (Acidum hydrochloratum crudum): Eine farblose oder gelbliche, rauchende, ätzende Flüssigkeit, erwärmt vollkommen flüchtig, ausser Salzsäure mehrentheils Schwefelsäure, bisweilen Chlor oder schwefelige Säure und Eisen enthaltend. Das spec. Gewicht sei 1,180 bis 1,190. Sie wird in chemischen Fabriken mittelst Chlornatriums und Schwefelsäure bereitet.

2. Reine Chlorwasserstoffsäure (Acidum hydrochloratum purum): Nimm trockenes Chlornatrium dreissig Unzen. Schütte es in einen hinreichend geräumigen gläsernen Kolben und giesse darauf rohe Schwefelsäure funfzig Unzen, verdünnt mit neun Unzen gemeinem Wasser. In die Mündung des ins Sandbad gestellten Kolbens wird mit Hülfe von Cautschuk ein gekrümmtes gläsernes Rohr eingepasst, welches sich auf den Boden einer mit drei Oeffnungen versehenen, zwanzig Unzen Wasser fassenden Flasche erstreckt. Diese Flasche, die mit einem graden, den Boden beinahe berührenden und am anderen Ende offenen Rohre versehen sein muss, verbinde man durch die dritte Oeffnung mit einer 50 Unzen Wasser fassenden Flasche, so dass die Oeffnung des Rohres in das Wasser, welches sie enthält, ein wenig eintaucht. Die Mittelflasche muss vier Unzen gemeines Wasser, die Vorlage aber dreissig Unzen destillirtes Wasser enthalten.

Nachdem die Fugen wohl verschlossen worden, geschehe die vollständige Austreibung des Gases bei allmälig verstärktem Feuer, indem man die Vorlage gut abkühlt. Die in der Mittelflasche gesammelte Säure stelle man bei Seite, da sie nicht hinreichend rein ist, die in der Vorlage enthaltene werde mit destillirtem Wasser bis zu einem spec. Gewichte von 1,120 verdünnt. — Man bewahre sie in mit Glasstöpseln verschlossenen Gefässen.

Sie sei klar, völlig farblos, weder mit Schwefelsäure und schwefeliger Säure, noch mit Eisen und Chlor verunreinigt, und von oben angeführtem spec. Gewichte. Sie enthält in 100 Theilen 24 Theile wasserfreie Säure.

§. 45.

Chlor und Schwefel.

Schwefelchlorür.

$S^2\ Cl = 844{,}98$ oder $67{,}6$.

(Vergl. II. Hauptabschnitt §. 945.)

§. 46.

Brom.

$Br = 999{,}3$ oder $80{,}00$.

1. *Vorkommen und Gewinnung.*
2. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Farbe, Geruch und Geschmack, Verhalten zum Lichte und zur Wärme, zu den flüssigen Lösungsmitteln, zu riechenden und miasmatischen Stoffen.*
3. *Chemisches Verhalten gegen anderweitige Körper: Brom und Sauerstoff (Brom und Alkalien), Brom und Wasserstoff, Brom und Metalle (Nomenclatur und allgemeine Eigenthümlichkeiten der Brommetalle), Brom und organische Körper.*
4. *Therapeutische Anwendung.*

(Vergl. II. Hauptabschnitt §. 321 u. ff.)

Zusatz ad 4. Ueber die physiologischen und medicinischen Eigenschaften des Broms hat ***R. Glover*** eine sehr ausführliche Arbeit bekannt gemacht (Edinburgh medical and surgical Journ. 1842). Aus den darin mitgetheilten Beobachtungen geht ganz besonders hervor, dass es in allen Beziehungen dem Chlor höchst analog sich verhält, und was von letzterem gilt, auch auf das Brom übertragen werden kann.

§. 47.

Jod.

J = 1586, oder 126,9.

1. *Vorkommen und Gewinnung.*

2. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Farbe, Geruch, Geschmack, Verhalten zur Wärme und den flüssigen Lösungsmitteln.*

3. *Chemisches Verhalten gegen anderweitige Körper im Allgemeinen: Jod und Sauerstoff, Jod und Metalloxyde, Jod und Metalle (Nomenclatur und allgemeine Eigenthümlichkeiten der Jodmetalle), Jod und Wasserstoff, Jod und organische Verbindungen.*

(Vgl. II. Hauptabschn. §. 572 u. ff.)

4. *Pharmacologische wichtige Präparate:*
   a. Reines Jod und dessen Prüfung. (II. Hauptabschn. §. **574.**)
   b. Jodtinctur (a. a. O. §. **573**).
   c. Jodstärke (a. a. O. §. **573.** *Anmerk.*).
   d. Jodschwefel (a. a. O. §. **948**).
   e. Jodwasserstoff (a. a. O. §. **575.** *Anm.*).

Zusätze ad 4. a. Die Ph. Bor. Ed. VI. erwähnt des Jod's mit folgenden Worten:

Jod oder Jodine (Jodum, Jodina): Kleine, schwarze, glänzende, schwere Schuppen, einen Chlorgeruch verbreitend, erwärmt in Gestalt eines veilchenfarbenen Dampfes völlig flüchtig, in Wasser kaum, in zehn Theilen höchst rectificirtem Weingeist löslich und Stärkemehl blau färbend. Es wird in chemischen Fabriken aus verschiedenen Fucusarten, vornehmlich von Laminaria bereitet. Man bewahre es vorsichtig auf.

ad 4. b. Die Jodtinktur von *Velpeau* ist eine Mischung aus 1 Theil eigentlicher Jodtinktur (1 Jod auf 10 oder 12 alcoholisirten Weingeist) und 2 Theilen destillirtem Wasser. Das stark getrübte Gemeng wird filtrirt und enthält nach der Filtration nur noch $\frac{1}{20}$ von dem ursprünglichen Jodgehalt der Tinctur, daher es weit öconomischer sein dürfte, diese Jodtinktur, nach dem Vorschlage von *Miahle*, unmittelbar durch Auflösen von 7 Theil Jod in 150 Theil Weingeist, Vermischen dieser Lösung mit 300 Theilen destillirtem Wasser und Filtriren zu bereiten. Der Gebrauch der concentrirten Tinktur kann leicht Nachtheil für den Kranken nach sich ziehen, indem sich Jod in Substanz daraus niederschlägt, welches örtliche Aetzungen veranlassen muss. — Vergl. §. 71. 4. l.

§. 48.

Stickstoff.

N — 175,06 oder 14.

1. *Vorkommen im unorganischen und organischen Reiche.*

2. *Reindarstellung.*

3. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Farbe, Geruch und Geschmack, Verhalten zum Licht und zur Wärme, zum Wasser, zu den lebenden Körpern.*

4. *Chemisches Verhalten zu anderen Körpern im Allgemeinen. Stickstoff und Sauerstoff, Stickstoff und halogene Oxygenoide, Stickstoff und Metalloide, Stickstoff und Metalle.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 288.)

§. 49.

Stickstoff und Wasserstoff,

Ammonium und Ammoniak.

$N^2H^8 = 224{,}98$ oder 18. $N^2H^6 = 212{,}50$ oder 17.

1. *Bildung und Zusammensetzung.*

2. *Reindarstellung des Ammoniaks und dessen allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Verhalten gegen Licht und Wärme, zu den flüssigen Lösungsmitteln. Verwandlung in Ammonium.*

3. *Chemisches Verhalten gegen andere Körper im Allgemeinen: Ammoniak und Metalle, Ammoniak und Metalloxyde, Ammoniak und halogene Oxygenoide, Ammoniak und Wasserstoffsäuren, Ammoniak und Sauerstoffsäuren bei Ab- und Anwesenheit von Wasser.*

4. *Ammoniumsalze und deren allgemeine Eigenthümlichkeiten.*

(Vergl. II. Hauptabschnitt §. 188 u. ff.)

5. *Gepaarte Ammoniakverbindungen.*

6. *Pharmacologisch-wichtige Ammoniak- und Ammoniumverbindungen.*
   - *a. Chlorammonium* (*a. a. O.* §. **200**).
   - *b. Wässerige und geistige Aetzammoniakflüssigkeit* (*a. a. O.* §. **659. 667**).
   - *c. Kohlensaures Ammoniumoxyd* (*a. a. O.* §. **193 — 197,** *und* **655—663**).
   - *d. Essigsaures Ammoniumoxyd* (*a. a. O.* §. **651**).
   - *e. Bernsteinsaures Ammoniumoxyd* (*a. a. O.* §. **670**).
   - *f. Ammoniumsulfhydrat* (*a. a. O.* §. **674**).

Zusätze ad 4. Manche Verbindungen des Ammoniumoxyds mit Sauerstoffsäuren bieten in der Hitze ein eigenthümliches Verhalten dar. Es findet eine innere Verbrennung statt, d. h. eine Wasserbildung auf Kosten des Ammoniaks, welches den Wasserstoff und der Säure, welcher den Sauerstoff dazu hergiebt. Z. B.

Verbindung		Wasser		Produkt
Salpetersaures Ammoniumoxyd $N^2H^8O + N^2O^5$	liefert	Wasser $4H^2O$	und	Stickoxydul $2NO$
Ameisensaures Ammoniumoxyd $N^2H^8O + C^2H^2O^3$	liefert	Wasser $4H^2O$	und	Blausäure $C^2N^2H^2$ oder H^2Cy^2
Oxalsaures Ammoniumoxyd $N^2H^8O + C^2O^3$	lieferte	Wasser $2H^2O$	und	Oxamid $N^2H^4C^2O^2$
2fachoxalsaures Ammoniumoxyd $N^2H^8O + 2C^2O^3$	liefert	Wasser $2H^2O$	und	Oxaminsäure $N^2H^4C^2O^2 + C^2O^3$
Bernsteinsaures Ammoniumoxyd $N^2H^8O + C^4H^4O^3$	liefert	Wasser $2H^2O$	und	Succinamid $N^2H^4C^4H^4O^2$
2fachbernsteinsaures Ammoniumoxyd $N^2H^8O + 2C^4H^4O^3$	liefert	Wasser $3H^2O$	und	Bisuccinamid $(N^2H^4,C^4H^4O^2)C^4H^2O^2$

Dieselben oder ähnliche Verbindungen erzeugen sich, ausser durch Wärme, noch durch Einwirkung von Aetzammoniak auf gewisse neutrale zusammengesetzte Aetherarten, indem aus dem Ammoniak und aus der Säure des Aethers Wasserelemente austreten, welche, an die Basis des Aethers übergehend, diese in den entsprechenden Alkohol verwandeln. Z. B.

Oxalsaures Aethyloxyd		Ammoniak		Oxamid		Weingeist
$C^4H^{10}OC^2O^3$	+	N^2H^6	geben	$N^2H^4C^2O^2$	und	$C^4H^{12}O^2$

Oxalsaures Aethyloxyd		Ammoniak		Aetheroxamid od. Oxamethan	Weingeist
$2(C^4H^{10}OC^2O^3)$	+	N^2H^6	geben	$(N^2H^4C^2O^2 + C^4H^{10}O\ C^2O^3)$	$+ C^4H^{12}O^2$

Der in diesen Verbindungen enthaltene Stickstoff-Wasserstoff, welcher in der Zusammensetzung vom Ammoniak um 1 Aeq. Wasserstoff, welches er weniger enthält, differirt, ist Amid, N^2H^4, genannt worden. Mancher der aus Pflanzen gewonnenen stickstoffhaltigen Körper dürfte den Amidverbindungen beizuzählen sein, wie z. B. des Asparagin, dessen Zusammensetzung der eines Malamids, d. h. apfelsaurem Ammoniak, woraus 1 Aeq. Wasser ausgetreten ist, entspricht, nämlich

Asparagin		Aepfelsaures Ammoniak
$N^2H^8C^4O^3$	=	$N^2H^6 + C^4H^4O^4 - H^2O$

Die Asparaginsäure würde der Oxaminsäure entsprechen und demnach als Malaminsäure zu bezeichnen sein. Derartige sogenannte Aminsäuren hat man übrigens in neuerer Zeit noch mehrere kennen gelernt. Sie bilden sich nach *Laurent* fast immer, wenn eine wasserfreie Säure mit Ammoniak verbunden wird, indem sich dabei 2 Aeq. von der wasserfreien Säure mit 2 Aeq. Ammoniak so umsetzen, dass aus einem Aeq. des letztern Amid entsteht, dadurch dass sich das zweite mit 1 Aeq. Wasserstoff aus dem Ammoniak und 1 Aeq. Sauerstoff aus dem einen von den Aeq. der Säure vereinigt, womit das unzersetzte Ammoniakaequivalent Ammoniumoxyd hervorbringt. Das reducirte Aequivalent von der Säure vereinigt sich mit dem Amid und geht eine gepaarte Verbindung mit der Säure ein, die sich mit dem neu gebildeten Aeq. Ammoniumoxyd vereinigt. Das neue Salz bekommt dann absolut dieselbe empirische Zusammensetzung wie 2 Aeq. von dem wasserfreien Ammoniaksalz der Säure. Dass aber der neue Körper letzteres nicht ist, sondern die angegebene Zusammensetzung wirklich besitzt, geht aus den Reactionen hervor. Wird nämlich Alkali zu dem Salz gesetzt, so entwickelt sich Ammoniak, was aber nur die Hälfte von dem beträgt, was die Säure aufgenommen hatte, während die andere Hälfte in dem Kali- oder Natron-Salz zurückbleibt, welches nun alle Eigenschaften eines aminsauren Salzes hat, und als Beweis, dass Ammoniak oder Ammoniumoxyd nicht darin enthalten ist, entscheidet der Umstand, dass das Natronsalz mit Platinchlorid keinen Platinsalmiak hervorbringt.—Es ist oft nicht so leicht, die Vereinigung einer wasserfreien Verbindung mit trockenem Ammoniakgas hervorzubringen; aber *Laurent* hat gezeigt, dass dies sehr leicht geschieht, wenn man die Säure in wasserfreiem Alkohol löst oder auch nur damit befeuchtet, und Ammoniakgas bis zur völligen Sättigung hineinleitet.

ad 5. Nicht minder merkwürdig als die im Vorhergehenden besprochenen gepaarten Amidverbindungen sind die gepaarten Ammoniakverbindungen d. h. die Verbindungen, in denen Stickstoff-Wasserstoff in Form von Ammoniak in Verbindung mit einem organischen Körper enthalten ist, und welche gegen Sauerstoffsäuren dem Ammoniak ähnlich sich verhalten. Es gehören z. B. dahin der Harnstoff (vergl. §. 67. 12) und die sogenannten Alkaloide (vergl. §. 67).

ad 6. a. Die Ph. Bor. ed. VI. hat zwei Arten von diesen Präparaten aufgenommen und äussert sich darüber wie folgt:

1. Roher Salmiak (Ammoniacum hydrochloratum crudum). Ein Salz in oberwärts erhabenen, unterwärts vertieften, bisweilen kegelförmigen, weissen Kuchen, von scharfem Geschmack, in drei Theile kaltem, in gleichen Theilen heissem Wasser löslich, im Feuer flüchtig. Es besteht aus Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure.

   Es wird in chemischen Fabriken aus den Betandtheilen, die auf verschiedene Weise verbunden sind, bereitet. Nur das sublimirte darf angewendet werden. Es sei von Schwefelsäure und metallischen Verunreinigungen völlig frei.

2. Gereinigter Salmiak (Ammoniacum hydrochloratum depuratum). Rohes Chlorwasserstoffsaures Ammoniak werde in anderthalb Theilen heissem Wasser aufgelöst. Das Aufgelöste werde sogleich filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Die rückständige Flüssigkeit dampfe man in einem Porcellangefäss über mässigem Feuer ein, so lange noch weisse Krystalle gebildet werden. Die gut getrockneten Krystalle werden aufbewahrt. — Es sei schneeweiss, von metallischen Verunreinigungen völlig frei.

(Vergl. II. Hauptabschnitt §. 200 u. ff.

ad 6. b. Die Ph. Bor. ed. VI. giebt zur Darstellung der wässerigen und geistigen Aetzammoniakflüssigkeit folgende Vorschriften:

1. Aetzammoniakflüssigkeit (Liquor Ammoniaci caustici). Nimm Kalk drei Pfund, füge allmälig hinzu gemeines Wasser zehn Pfund, so dass es eine etwas flüssige-Milch-ähnliche Masse werde, welche, erkaltet, man in einen Kolben bringe, und hinzusetze pulverisirtes chlorwasserstoffsaures Ammoniak drei Pfund. In die Mündung des ins Sandbad gestellten Kolbens werde durch Cautschuck ein gebogenes Glasrohr eingepasst, welches bis auf den Boden einer mit drei Oeffnungen versehenen und zwanzig Unzen Wasser fassenden Mittelflasche reicht. Diese Flasche ist mit einem aufrechtstehenden, den Boden beinahe berührenden und an dem anderen Ende offenen Rohre versehen, und durch ein drittes, aber gebogenes Rohr ist die Flasche auf die Weise mit einer acht Pfund Wasser fassenden Vorlage verbunden, dass das Rohr den Boden der Vorlage fast berührt. Die Mittelflasche enthält vier Unzen gemeines Wasser, die Vorlage aber destillirtes Wasser 6 bis 7 Pfund.

Nachdem die Fugen wohlverschlossen sind, geschehe die Gasentwickelung bei gelindem Feuer, indem man die Vorlage gut abkühlt. Die in der Vorlage gesammelte Flüssigkeit werde mit einer solchen Menge destillirtem Wasser gemischt, dass das spec. Gewicht 0,960 sei. Man bewahre sie in mit Glasstöpseln verschlossenen Flaschen auf. Sie sei klar, farblos, nicht brenzlich von Geruch, völlig flüchtig, von Kohlensäure, so viel geschehen kann, frei und von oben angeführtem spec. Gewichte. Sie enthält in 100 Theilen 10 Theile wasserfreies Ammoniak.

(Vergl. II. Hauptabschnitt §. 659)

2. Geistige Aetzammoniakflüssigkeit von Dzondi (Spiritus Ammoniaci caustici Dzondii). Nimm frisch gebrannten und pulverisirten Kalk fünf Pfund, höchst trockenes pulverisirtes chlorwasserstoffsaures Ammoniak zwei Pfund. Sie werden so schnell wie möglich gemischt, und die Mischung in eine Retorte eingetragen, welche so gross ist, dass sie bis zu zwei Drittel davon angefüllt wird. Im Uebrigen werde derselbe Apparat angewendet, welcher bereits bei Bereitung der wässerigen Aetzammoniakflüssigkeit beschrieben worden, nur mit dem Unterschiede, dass in der Mittelflasche vier Unzen und in dem Recipienten vier Pfund höchstrectificirter Weingeist, dessen specifisches Gewicht durch eine wiederholte Rectification bis auf 0,828 gebracht worden, enthalten sein müssen. Mittelst anfangs gelindem, später verstärktem Feuer werde alles Gas ausgetrieben unter guter Abkühlung des Recipienten. — Sie sei klar, farblos, von sehr starkem Geruche und einem specifischem Gewicht = 0,808 — 0,810, und enthalten 10 Theile wasserfreies Ammoniak in 100 Theilen. A. a. O. §. 667.

ad c. d. und e. Bezüglich des kohlensauren, essigsauren und bernsteinsauren Ammoniumoxyds ist in der Ph. Bor. ed VI. Nachstehendes mitgetheilt.

Kohlensaures Ammoniak (Ammoniacum carbonicum). Ein Salz in weissen, auf der Oberfläche bald staubigen, an der Luft endlich gänzlich zerfallenden Massen, Schlund und Nase beim Einathmen sehr reitzend, von laugenhaft scharfem Geschmacke, im Feuer sich völlig verflüchtigend, in zwei Theilen Wasser löslich. Es besteht aus Ammoniak (Wasser) und Kohlensäure. Es sei frei von Metallen und von fremdartigen Salzen. Es wird in chemischen Fabriken bereitet und in aufs Beste verschlossenen Gefässen aufbewahrt. — A. a. O. §. 193.

Brenzöliges kohlensaures Ammoniak (Ammoniacum carbonicum pyrooleoseum). Nimm zerriebenes kohlensaures Ammoniak acht Unzen; tröpfele allmählig hinzu aetherisches thierisches Oel zwei Drachmen. Mische es genau durch Reiben. Es sei hernach ein gelbes Pulver, welches man in einem gut verschlossenen Glase aufbewahren muss. —A. a. O. §. 197.

Kohlensaure Ammoniakflüssigkeit (Liquor Ammoniaci carbonici). Nimm kohlensaures Ammmoniak eine Unze. Löse es in destillirtem Wasser fünf Unzen und filtrire. Man bewahre sie in einem mit Glasstöpsel wohl verschlossenen Gefässe auf. Sie sei klar, farblos, völlig flüchtig, das specif. Gewicht 1,070 — 1,075. a. a. O. §. 655.

Brenzölige kohlensaure Ammoniakflüssigkeit (Liquor Ammoniaci carbonici pyrooleosi). Nimm brenzöliges kohlensaures Ammoniak eine Unze. Löse es auf in destillirtem Wasser fünf Unzen. Sie werde einige Tage hingestellt, filtrirt und in mit Glasstöpseln gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Sie sei klar, bräunlich, gänzlich flüchtig. Das specif. Gewicht betrage 1,065 bis 1,070. — a. a. O. §. 663.

Essigsaure Ammoniakflüssigkeit (Liquor Ammoniaci acetici). Nimm Ammoniakflüssigkeit zehn Unzen. Füge hinzu concentrirten Essig dreizehn Unzen oder soviel zur Neutralisation desselben erforderlich ist. Dann mische hinzu destillirtes Wasser sieben Unzen oder so viel, dass das specif. Gewicht 1,034 bis 1,035 betrage.

Bewahre sie in gut verschlossenen Gefässen auf. Sie sei klar, farblos, gänzlich flüchtig, und, soweit es erhalten werden kann, neutral. Sie enthält in 100 Th. 15 Th. essigsaures Ammoniak. — a. a. O. §. 651.

Bernsteinsaure Ammoniakflüssigkeit (Liquor Ammoniaci succinici). Nimm pulverisirte Bernsteinsäure eine Unze. Durch Reiben mische hinzu rectificirtes Bernsteinöl einen Scrupel. Löse es in destillirtem Wasser acht Unzen, und füge hinzu brenzöliges kohlensaures Ammoniak eine Unze oder soviel als zur Neutralisation erfordert wird. Es werde 24 Stunden hingestellt, dann filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit bewahre in gut verstopften Gefässen auf. — Sie sei klar, bräunlich und völlig flüchtig. Des specif. Gewicht betrage 1,050 bis 1,055. — A. a. O. §. 663.

§. 50.

Stickstoff und Sauerstoff.

Salpetersäure.

N^2O^5 = 675,06 oder 54.

1. *Bildung, Zusammensetzung und Vorkommen in der Natur.*
2. *Vorkommen im Handel und Bereitung: Rohe concentrirte Salpetersäure; officinelle reine Salpetersäure; rothe rauchende Salpetersäure.*
3. *Erkennung und Prüfung.*
4. *Chemisches Verhalten der Salpetersäure: Verhalten gegen Basen und Salze, gegen Metalle (salpeterige Säure, Stickoxyd, Stickoxydul), gegen organische Körper (gepaarte Salpetersäuren).*
5. *Salpetersaure Salze. Deren Zusammensetzung, Verhalten zum Wasser, in der Hitze für sich allein und mit brennlichen Stoffen (Schiesspulver), besonderes Verhalten des salpetersauren Ammoniumoxyds. Erkennung.*
6. *Therapeutische Anwendung.*

(Vergl. II. Hauptabschnitt §. 98 u. ff.)

Zusatz ad 2. Die Ph. Bor. ed. VI. hat drei verschiedene Salpetersäuren aufgeommen und drückt sich darüber folgendermassen aus:

1. Reine Salpetersäure (Acidum nitricum). Nimm reines und pulverisirtes salpetersaures Kali acht Pfund. Nachdem dasselbe in eine gläserne Retorte gebracht worden, giesse darauf rohe Schwefelsäure acht Pfund, so dass die Retorte bis zur Hälfte gefüllt sei. Die Destillation geschehe bei Anfangs gelindem, gegen das Ende allmälig verstärktem Feuer, bis der Rückstand ruhig fliesst.

   In die erhaltene Säure tröpfele salpetersaure Silberauflösung so lange sie davon trübe wird. Die hell abgegossene und durch Destilliren aus einer Retorte fast bis zur Trockniss rectificirte Flüssigkeit verdünne mit destillirtem Wasser, bis ihr specif. Gewicht 1,200 beträgt. Man bewahre sie dann in mit Glasstöpseln versehenen Gefässen auf.

   Sie sei klar, gänzlich farblos, von Salzsäure und Schwefelsäure frei. Sie enthält 27 bis 28 Theile wasserfreie Säure in 100 Theilen.

2. Rohe Salpetersäure (Acidum nitricum crudum). Eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit, ätzend, erwärmt völlig flüchtig, ein wenig rauchend, ausser Salpetersäure bisweilen salpetrige Salpetersäure und Salzsäure, seltener Schwefelsäure enthaltend. — Spec. Gew. = 1,250 bis 1,260.

   Sie wird in chemischen Fabriken aus salpetersaurem Kali oder Natron mittelst Schwefelsäure bereitet

3. Rauchende Salpetersäure (Acidum nitricum fumans). Nimm gereinigtes pulverisirtes salpetersaures Kali vier Pfund. Nachdem sie in eine Retorte gethan worden, giesse man darauf rohe Schwefelsäure zwei Pfund, so dass die Retorte bis zur Hälfte angefüllt sei.

   Mit der Retorte verbinde eine Vorlage, und zwischen den Retortenhals und die Vorlage schiebe ein Glasrohr von zwei Linien Durchmesser, durch welches das entwickelte Gas entweichen kann. Nachdem die Fugen mit einem aus Leinmehl und Wasser bereiteten

Lutum verschlossen worden sind, geschehe die Destillation bei gut abzukühlender Vorlage, bei anfangs schwächerem, gegen das Ende sehr verstärktem Feuer, so lange noch Säure überdestillirt. — Sie werde in mit gläsernen Stöpseln versehenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt. — Sie sei von pommeranzengelber Farbe, an der Luft einen rothen, erstickenden Rauch verbreitend, höchst ätzend, spec. Gew. 1,520 bis 1,525, von Chlor durchaus frei.

Ad. 4. Einwirkung der Salpetersäure auf organische Verbindungen. Manche Verbindungen, wie Paraffin, Bernsteinsäure, Buttersäure, Baldriansäure, verhalten sich indifferent gegen die Salpetersäure, Andere, wie der gewöhnliche Campher, der Alantcampher, lösen sich in der concentrirten Säure auf und werden durch Vermischen mit Wasser wieder unverändert niedergeschlagen. Noch andere verbinden sich damit unverändert (Leimsüss, Leucin), oder unter Ausscheidung von Wasserbestandtheilen (Benzoësäure) zu gepaarten Salpetersäuren. Auf mehrere wirkt sie im verdünnten Zustande unter Entwickelung von salpetriger Säure oxydirend, ohne das Radical zu zersetzen. So geben Kakodyl, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, Kakodyloxyd, Bittermandelöl Benzoësäure, Aldehyd Essigsäure, Stearinsäure Margarinsäure, Indigblau Isatin. In den meisten Fällen aber findet Zersetzung statt, wenn die Salpetersäure in mehr oder weniger concentrirtem Zustande auf die organischen Verbindungen einwirkt. Die Producte, welche gebildet werden, sind verschieden, nicht allein nach der Concentration der Säure, sondern besonders nach der Zusammensetzung der organischen Substanzen. Es lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

1. Die Salpetersäure oxydirt das organische Radical, indem sie den Wasserstoff theilweis oder ganz in Wasser verwandelt; im letztern Falle bildet sich stets Kleesäure, welche durch weitere Oxydation in Kohlensäure übergeht.

2. Es findet eine gleichzeitige Oxydation des Kohlenstoffes und Wasserstoffes statt; es entstehen, neben Kohlensäure und Wasser, neue Radicale und Oxyde derselben.

So giebt Terpentinöl Terpentinsäure, Anisöl Anissäure, Zimmtöl bei längerer Behandlung Benzoësäure; Margarinsäure giebt Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure, endlich Korksäure und Bernsteinsäure. Stärke und Zucker geben Zuckersäure; Gummi, Milch- und Schleimzucker geben Schleimsäure.

3. Die Salpetersäure theilt sich in O und N^2O^4. Der Sauerstoff oxydirt ein Aeq. Wasserstoff, und N^2O^4 tritt an dessen Stelle. So geben Benzin $= C^{12}H^{12}$ und Salpetersäure 1 Aeq. Wasser und Nitrobenzid $= C^{12}H^{10}N^2O^4$; Naphtalin $= C^{20}H^{16}$ giebt Nitronaphthalid $= C^{20}H^{14}N^2O^4$. Diese Körper sind neutral und werden Nitroverbindungen genannt. In gewissen Fällen verbindet sich eine solche Nitroverbindung im statu nascenti als Paarling mit einem oder mehreren Aeq. unveränderter Salpetersäure zu einer gepaarten Salpetersäure, z.B. die Pikrinsalpetersäure. Sowohl die Nitroverbindungen, als auch die gepaarten Salpetersäuren, und die durch die Letzteren gebildeten Salze haben die Fähigkeit, bei schnellem Erhitzen lebhaft zu verpuffen.

§. 50.

Phosphor.

$P^2 = 392{,}286$ oder $31{,}436$.

1. *Vorkommen im anorganischen und organischen Reiche.*

2. *Reindarstellung und Prüfung.*

3. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustaud, Dichtigkeit, Farbe (Allotropie), Geruch; Verhalten zum Lichte und zur Wärme, zu den flüssigen Lösungsmitteln.*

4. *Chemisches Verhalten gegen andere Körper: Phosphor und Sauerstoff, Phosphor und Alkalien (Phosphorwasserstoff, phosphorige Säure), Phosphor und halogene Oxygenoide, Phosphor und Metalle.*

5. *Pharmaceutische Zubereitungen.*
   a. *Reiner Phosphor.*
   b. *Phosphoroel.*
   c. *Phosphoraether.*

6. *Therapeutische Anwendung.*

(Vergl. II. Hauptabschnitt §. 825 u. ff.)

Zusätze ad 5. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat nachstehende Phosphorpräparate aufgenommen.

1. Phosphor (Phosphorus): Eine in Stängelchen geformte, compacte, zähe Substanz frisch bereitet weiss, fast durchsichtig, später auf der Oberfläche undurchsichtig, im Dunkeln leuchtend, der Luft ausgesetzt einen nach Knoblauch riechenden Rauch verbreitend, bei + 35 bis 37° C. schmelzend und bei + 72 bis 75° C. an der Luft sich entzündend.
   Er wird in chemischen Fabriken bereitet und muss vorsichtig und mit Sorgfalt unter Wasser aufbewahrt werden.
2. Phosphorhaltiges Oel (Oleum phosphoratum). Nimm gut getrockneten und zerschnittenen Phosphor sechs Grane. Schütte ihn in eine Flasche, welche eine Unze Mandelöl enthält und die man veschlossen in heisses Wasser taucht, damit der Phosphor zerfliesse. Darauf wird das Gefäss geschüttelt, bis der Phosphor gelöst ist, und nach dem Erkalten das Oel von dem etwa wieder ausgeschiedenen Phosphor sorgfältig abgegossen. — Es sei klar, von ausgeschiedenem Phosphor frei.

ad 6. Bei Verbrennungen durch Phosphor hat sich, nachdem die Wunde mit frischem Wasser sehr sorgfältig gewaschen worden, ein Liniment aus Leinöl und Kalkwasser am wirksamsten gezeigt. Innerlich genommen, sei es nun rein oder in Auflösung, besonders in ätherischer, woraus er durch die Flüssigkeiten der inneren Wege leicht in Substanz abgeschieden wird, übt er, wie a. a. O. bereits erwähnt, eine energische Reaction aus, welche leicht den Tod zur Folge haben kann. In Folge einer chemischen Wechselwirkung zwischen demselben und dem Alkali des Blutes wird er nämlich in unterphosphorige Säure und Phosphorwasserstoff verwandelt, letzterer wird sehr schnell in den Strom des Blutkreislaufes übergeführt und ruft nun durch rasche Absorption des im Blute gelösten Sauerstoffgases die gewaltigste Störung in den Functionen dieses allgemeinen Nährmittels der Organe hervor. In minder zertheiltem und eingehülltem Zustande genossen, kann er leicht in kleinen Partikelchen in den Schleimhäuten und den Falten der Speiseröhre, Magenwände sich festsetzen und durch Säurebildung auf Kosten des eingeathmeten Sauerstoffs örtliche Corrosionen veranlassen. Orfila empfiehlt, wie a. a. O. angeführt, als chemisches Gegengift bei Phosphorvergiftungen die in reinem Wasser vertheilte Magnesia. Da aber die Wirkung dieses Körpers lediglich nur eine säuretilgende ist, und derselbe weder die Bildung von Phosphorwasserstoff hindert, vielmehr begünstigt, noch auch den bereits gebildeten entfernt, so dürfte seine Wirkung in den meisten Fällen nur eine sehr prekäre sein. Wirksamer ist aber jedenfalls eine Mischung aus gebrannter Magnesia und Chlorwasser, etwa in den Verhälnissen von 1 : 8. Eine solche Mischung enthält neben säurefreier Magnesia auch unterchlorigsaure Magnesia, wirkt demnach sowohl säurctilgend als auch oxydirend und paralysirt hierdurch sowohl die schädliche Wirkung der unterphosphorigen Säure, als auch des Phosphorwasserstoffes, ohne selbst nachtheilig zu wirken.

Bei Anwendung des Phosphors als Arzneimittel ist es übrigens von grosser Wichtigkeit auf den zuweiligen bedeutenden Arsenikgehalt desselben Rücksicht zu nehmen, da Fälle vor gekommen sind, wo es zweifelhaft sein konnte, ob das in der Leiche vorgefundene Arsen als solches dem Lebenden beigebracht worden war oder ob es von der genossenen phosphorhaltigen Arznei, zu deren Bereitung arsenhaltiger Phosphor gedient hatte, herrührte (Wöhler in den Ann. d. Ch. und Pharm. L 1 S. 141).

§. 52.

Phosphor und Sauerstoff.

Phosporsäure.

P^2O^5 = 892,286 oder 71,436.

1. *Bildung, Zusammensetzung und Vorkommen im anorganischen und organischen Reiche.*

2. *Bereitung:*

a. durch Zerfliessen des Phosphors;

b. durch Verbrennung;

c. durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure.

d. durch Ausscheidung aus Knochenerde.

3. *Unterscheidende Eigenthümlichkeiten dieser verschiedenen Producte und deren Ursache.*

4. *Erkennung der Phosphorsäure im Allgemeinen und deren Prüfung auf Reinheit.*

5. *Chemiches Verhalten der Phosphorsäure: Verhalten gegen Metalle; gegen Basen und Salze; gegen organische Substanzen (gepaarte Phosphorsäuren); wasserbildende Wirksamkeit der wasserleeren Phosphorsäure.*

6. *Phosphorsaure Salze, deren allgemeines Verhalten und Erkennung.*

7. *Therapeutische Anwendung.*

(Vergl. II. Hauptabschnitt §. 112 u. ff.)

Zusatz ad 2. c. Die Ph. Bor. ed. VI. hat nur die mittelst Salpetersäure gewonnene Phosphorsäure aufgenommen und schreibt zu deren Bereitung nachstehendes Verfahren vor.

Phosphorsäure (Acidum phosphoricum). Nimm Salpetersäure vier und zwanzig Unzen, Phosphor zwei Unzen. Diese werden in eine hinreichend geräumige, lose mit einer Vorlage verbundene gläserne Tubulatretorte gebracht, und im Sandbade gelinde bei 60° erwärmt, bis der Phosphor vollständig gelöst ist, indem man, was überdestillirt, bisweilen in die Retorte zurückgiesst.

Darauf wird die Flüssigkeit in eine Porzellanschaale gegossen, und bis auf 6 bis 7 Unzen abgeraucht, oder bis salpetersaure Dämpfe weder durch den Geruch noch durch ein mit Aetzammoniakflüssigkeit befeuchtetes Glasstäbchen wahrgenommen werden können. Dann werden vier und zwanzig Unzen Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt, damit der vielleicht beigemischte Arsenik getrennt werde. Die Flüssigkeit wird darauf einige Tage an einen warmen Ort gestellt, filtrirt und im Sandbade abgedampft, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist. Sie werde dann mit destillirtem Wasser verdünnt, bis das specif. Gew. 1,130 beträgt, und filtrirt.

Sie sei farblos, von Arsenik, Salpetersäure und Schwefelsäure gänzlich frei. Sie enthält 16 Theile wasserfreie Säure in 100 Theilen.

Ad 3. Die Phosporsäure ist eine dreibasische Säure, welche auf 1 Aeq. 3 Aeq. Basis, Wasser oder Metalloxyd, aufnimmt. Die bis 150° erhitzte gewässerte Phosphorsäure ist PO^5 3HO; bei stärkerem Erhitzen zeigt sie dasselbe Verhalten, wie die krystallisirte Weinsteinsäure (§. 66 a.), es geht Wasser fort und ein Theil der Säure geht in den wasserleeren, indifferenten Zustand über und bleibt als solche mit der unzersetzt gebliebenen hydratischen Phosphorsäure gepaart. Die bis + 213° erhitzte und dabei, so lange als noch Gewichtsverlust stattfindet, erhaltene Phosphorsäure ist $2\,(PO^5 3HO) + PO^5$ oder $\frac{2}{3}\,(PO^5 3HO) + \frac{1}{3}\,PO^5$, nimmt in ihren Salzen nur 2 Aeq. Basis auf. Durch Erhitzen bis zum Rothglühen wird sie weiter in $(PO^5 3HO) + 2\,PO^5$ oder $\frac{1}{3}\,(PO^5 3HO) + \frac{2}{3}\,PO^5$ verwandelt und nimmt nun in ihren Salzen nur noch 1 Aeq. Basis auf. Die durch feurige Oxydation gewonnene Phosphorsäure ist indifferente Phosphorsäure, welche an und für sich, wie die wasserleere Weinsteinsäure, im Wasser unlöslich zu sein scheint, sich aber damit in Berührung zunächst in mit wasserleerer Säure gepaarte hydratische Phosphorsäure umändert und nun als solche sich löst. Bei dauernder Berührung geht sie allmälig, schneller beim Erhitzen, in ungepaarte hydratische Säure über.

Ad 5 c. Viele Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende organische Körper werden, wenn man sie mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, auf die Weise zersetzt, dass Wasserstoff und Sauerstoff aus ihnen in Form von Wasser aus- und an die Phosphorsäure tritt, während das Uebrige von den Grundstoffen verbunden bleibt und einen neuen Körper bildet. Die grosse Beständigkeit der Phosphorsäure, d. h. das grosse Beharrungsvermögen ihrer Bestandtheile in dem Verbindungszustande von Phosphorsäure, macht sie zur Ausführung solcher Versetzungsprocesse weit geeigneter als die so leicht zersetzbare Schwefelsäure. So giebt Campher $(C^{10}H^{16}O)$ das Camphron oder Camphogen $(C^{10}H^{14})$. Aethal $(C^{16}H^{34}O)$ giebt Ceten $(C^{16}H^{32})$ u. s. w. Merkwürdig sind besonders die Verwandlungen, welche die organischsauren Ammoniumoxydsalze durch wasserleere Phosphorsäure erleiden. So wird essigsaures Ammoniumoxyd verwandelt in 4HO und $C^2H^3 + C^2N$, d. i. Cyanmethyl.

§. 53.

Kohlenstoff.

C = 75 oder 6.

1. *Definition und Vorkommen im anorganischen und organischen Reiche.*

2. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, (Allotropie), Dichtigkeit, Verhalten zu den Lösungsmitteln, Brennbarkeit.*

3. *Besondere Eigenthümlichkeiten des organischen Kohlenstoffes.* (*Vgl.* S. 96.)

4. *Chemisches Verhalten zu anderen Körpern im Allgemeinen. Kohlenstoff und Sauerstoff (Polymerie des Kohlenstoffes); Kohlenstoff und Schwefel; Kohlenstoff und Chlor, und Brom, und Jod; Kohlenstoff und Wasserstoff, und Stickstoff (organische Radicale); Kohlenstoff und Metalle.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 368 u. ff.)

7. *Pharmaceutisch angewandte Kohlenstoffarten und deren therapeutische Anwendungen.*
   a. *Graphit* (*a. a. O.* §. **503**).
   b. *Pflanzenkohle* (*a. a. O.* §. **366. 1.**)
   c. *Thierkohle* (*a. a. O.* §. **366. 2** *u.* **3.**)
   d. *Russ* (*a. a. O.* §. **126.** *d.*).

Zusatz ad 5. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat allein die vegetabilische Kohle aufgenommen und bemerkt darüber folgendes:

Carbo praeparatus. Gröblich gepulverte mit einer hinreichenden Menge Wassers ausgekochte vegetabilische Kohlen glühe man in einem wohlverschlossenen Schmelztiegel, dessen Deckel mit einem kleinen Loch versehen ist, bis Rauch herauszukommen aufgehört. Die zurückbleibende Kohle verwandelt man in ein sehr feines Pulver, welches man in einem sehr gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt. — Es sei von sehr schwarzer Farbe ein wenig glänzend.

A. Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen.

§. 54.

a. Kohlensäure.

CO^2 = **275** oder **22.**

1. *Bildung (beim Verbrennen, beim Athmen, beim Verwesen, bei der Gährung) und Zusammensetzung.*

2. *Vorkommen in der Natur (in der Luft, im Wasser, in Gesteinen) und Reindarstellung.*

3. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Farbe, Geruch, Geschmack, Verhalten gegen Licht und Wärme, zu den flüssigen Lösungsmitteln, zu glühender Kohle (Kohlenoxgd).*

4. *Kohlensaure Salze: Zusammensetzung, allgemeine und besondere Eigenthümlichkeiten und Erkennung.*

5. *Theurapeutische Anwendung.*

(Vergl. II. Hauptabschnitt §. 53 u. ff.)

§. 55.

b. Oxalsäure.

C^2O^3 = **450** oder **36.**

1. *Bildung und Vorkommen im Pflanzen- und Thierkörper.*

2. *Reindarstellung, allgemeine und besondere Eigenthümlichkeiten.*

3. *Oxalsaure Salze: Zusammensetzung, allgemeine und besondere Eigenthümlichkeiten (besonderes Verhalten des oxalsauren Ammoniumoxyds, Oxamid und Oxaminsäure).*

4. *Therapeutische Anwendung.*

(Vergl. II. Hauptabschnitt §. 105 u. ff. Anm.)

Zusätze ad 4. C. G. Mitscherlich hat neuerdings über die Wirkung der Kleesäure auf den thierischen Organismus Versuche angestellt. Nach diesen wird dadurch die oberste Schleimschicht im Magen verdickt und bei kleinen Dosen weiss, bei grossen braun gefärbt. Die Capillargefässe der wenig erweichten weissen oder bräunlichen Tunica propria waren blutleer, und mitunter liess sich aus vereinzelten Blutaustretungen schliessen, dass sie theilweis aufgelöst oder zerrissen sein mussten, aber unentschieden blieb, woher in beiden Fällen (mit und ohne Extravasation) diese Blutleere rührte. Die Muskelhaut war wenig verändert. Die Wirkung auf die Dünndärme ist ebenfalls nicht entzündlicher Art, sondern characterisirt sich in Sistirung der peristaltischen Bewegung und einer noch nicht hinreichend erkannten Veränderung des verdickten und weisslichen Epitheliums und der Tunica propria. Das Gift wird wahrscheinlich resorbirt, wenigstens fanden Wöhler und Orfila oxalsauren Kalk im Urin und Mitscherlich dessen Reaction sauer. Christison u. A. fanden die Säure weder im Blut noch im Urin wieder und schliessen daraus, dass sie zersetzt (zu Kohlensäure oxydirt) wird. Das Blut wird zwar von grossen Mengen der Säure coagulirt, von geringeren aber verflüssigt und geröthet, was einen wichtigen Unterschied zwischen der Wirkung dieser und der Essigsäure begründet. Der Tod erfolgt sowohl durch die locale Laesion als durch Absorption, bei grossen Dosen vorzüglich nur auf ersterem Wege.

Die Symptome der Vergiftung bei Kaninchen bestanden in heftigen Krämpfen, Opisthotonus, endlich Torpor und Tod; Rückenmark, Herz und Lungen werden vorzüglich afficirt. Die Gewalt des Giftes ist grösser als bei der Essigsäure, da eine halbe Drachme zur Tödtung binnen ½ Stunde hinreicht, viel grösser als die der Citron- und Weinsteinsäure, aber geringer als die der Ameisensäure. Eine halbe bis zwei Unzen derselben sind Menschen tödtlich geworden; die Symptome waren Magenschmerz, Erbrechen (stets ohne Magenentzündung), Reitzung der Intestinalhäute, bisweilen Diarrhöe, Depression der Herzbewegung und die Zeichen von Rückenmarkaffection besonders bei spät erfolgendem Tode. Auf die äussere Haut äusserte die Benetzung mit einer Lösung von Kleesäure weder bald noch späterhin irgend welche Einwirkung.

B. Kohlenstoff-Schwefelverbindungen.

§. 56.

Schwefelkohlenstoff oder Kohlenstoffsulfid.

$CS^2 = 276,62$ oder 38.

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 371 u. ff.)

C. Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen.

§. 57.

Cyan und Cyanwasserstoff.

C^2N^2 oder $Cy^2 = 325,30$ oder 26.

$H^2C^2N^2$ oder $H^2Cy^2 = 337,8$ oder 27.

1. *Bildung, Isolirung und Zusammensetzung des Cyans.*

(Vgl. II. Haupabschnitt §. 432.)

2. *Allgemeine und chemische Eigenthümlichkeiten des Cyans (a. a. O. §. 431).*

3. *Nomenclatur und Eigenthümlichkeiten der Cyanmetalle (a. a. O. §. 433).*

4. *Darstellung des Cyanwasserstoffs und dessen allgemeine Eigenthümlichkeiten (a. a. O. §. 69 u. ff.).*

5. *Pharmacologisch-wichtige cyanwasserstoffhaltige Präparate, deren Bereitung, Erkennung und Prüfung.*

a. Medicinische Blausäure (a. a. O. §. 72 u. ff.).

b. Blausäurehaltige destillirte Wässer. Amygdalin, Bittermandelöl, Mandelsäure etc. (a. a. O. §. 219).

6. *Beziehungen des Harnstoffs zum Ammonium und zum Cyan. Harnstoff, Cyanursäure, Cyansäure, Cyamelid, Cyanurenoxyd, Urensäure. Asparagin. (a. a. O. §. 994.)*

7. *Cyanwasserstoff als Arzneimittel und Gift (a. a. O. §. 77.).*

Zusätze ad 5. a. Die Ph. Bor. Ed. VI. giebt zur Bereitung der medicinischen Cyanwasserstoffsäure folgende Vorschrift.

Acidum hydrocyanatum. Nimm gelbes Ferro-Cyankalium, in kleinen Stücken zerbrochen, eine halbe Unze und zwei Scrupel, destillirtes Wasser zwei Unzen, höchstrectificirten Weingeist vier und eine halbe Unze, rectificirte Schwefelsäure eine halbe Unze und zwei Scrupel.

Diese Ingredienzen werden, nach einander wie oben angeführt, in eine zwölf Unzen Wasser fassende gläserne Flasche gethan. In die Oeffnung passe man mit Hülfe von Cautschuck ein Glasrohr, zwei bis drei Linien weit, zwei Fuss lang und unter einem Winkel von 45° gebogen, ein, dessen anderes Ende in eine 8 Unzen Wasser fassende Vorlage geleitet wird. Darauf werde die Flasche in ein mit Wasser gefülltes Gefäss über einer angezündeten Spirituslampe gestellt und die Destillation bei gut abzukühlender Vorlage in kochendem Wasser ausgeführt, so lange noch ein Tropfen übergeht. Fünf Unzen müssen übergehn; wenn etwas an dem Gewichte fehlt, wird dasselbe durch Zusatz von destillirtem Wasser hergestellt. — Man bewahre sie in gut verschlossenen halben Unzgläsern sehr vorsichtig auf. Sie sei klar, farblos, und von eigenthümlichem Geruche. Hundert Grane davon müssen 9—10 Gr. gut getrocknetes Cyansilber geben, welche zwei Granen wasserfreier Blausäure entsprechen.

Setzen wir nun, mit Zugrundlegung der neuesten Aequivalentbestimmungen, das Aeq. des Kaliumeisencyanürs = 2642 und das des Cyanwasserstoffs = 337,80, so ergiebt die nachstehende Gleichung als die absolute Menge Cyanwasserstoff, welche durch eine halbe Unze und zwei Scrupel oder 280 Gr. Blutlaugensalz geliefert werden kann, 48 Grane, welche in fünf Unzen vertheilt genau zwei Proc. ausmachen.

$$3\,(2\ KCy^2 + FeCy^2 + 3\ H^2O) = 7976 : (4\ H^2Cy^2 = 1351) = 280 : 48\ ^{*)}$$

Es ist somit bei obiger Vorschrift vorausgesetzt, dass nicht der mindeste Verlust stattfinde; bei wiederholter genauer Befolgung derselben, wobei zur Abkühlung allerdings nur kaltes Wasser angewendet wurde, ist es mir indess niemals gelungen, solchen Verlust an Cyanwasserstoffgas zu vermeiden und ein Präparat zu erzielen, welches den geforderten Gehalt an Cyanwasserstoffsäure enthalten hätte, und es ist dies gewiss auch nur bei Anwendung einer Abkühlung der Vorlage bis unter dem Frostpuncte zu bewerkstelligen. Bestimmt und sicher gelangt man dagegen zu diesem Ziele, wenn der Weingeist, anstatt ihn mit überzudestilliren, in die Vorlage gegeben und das äussere Ende des Rohres $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie tief hinein gesenkt wird. Am besten wendet man als Vorlage eine weite schwere Flasche an, welche man in einer Schale mit kaltem Wasser umgiebt. Die Operation ist hier binnen höchstens $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Stunden vollendet, und es ist bei einiger Aufmerksamkeit nichts leichter, als einem etwaigen Zurücksteigen zu begegnen. Aber auch unter solchen Umständen ist es durchaus rathsam, die quantitative Erforschung des Gehalts der Flüssigkeit an Cyanwasserstoffsäure vor der weiteren Verdünnung auszuführen, um jedenfalls sicher zu sein, kein zu schwaches Präparat zu erhalten. Solche quantitative Prüfung lässt sich aber mit Hülfe einer genau titrirten Auflösung von geschmolzenem salpetersaurem Silberoxyd sehr schnell ausführen.

Man verfährt hierbei entweder nach der a. a. O. §. 73 beschriebenen Weise, oder noch

---

*) *Thaulow* hat allerdings angegeben, dass $\frac{3}{4}$ vom Cyankalium des Kalium-Eisencyanürs durch die Schwefelsäure zerlegt werden, was eine grössere Ausbeute an Cyanwasserstoff ergeben würde. Dies ist jedoch jedenfalls nicht richtig, wie auch schon in Widerspruch mit *Gay-Lussac* und ***Wackenroder.*** Die Ausbeute, welche ich von 280 Gr. Blutlaugensalz erhielt, war stets unter 48 Gr., und zwar bedeutend darunter, wenn nur Wasser als Abkühlungsmittel angewandt wurde.

kürzer folgendermassen: Man wägt in einem passenden Glase 100 Gr. von der beschriebenen Silberlösung und fügt nun dazu von einer genau abgewogenen Menge der fraglichen Blausäure tropfenweise zu, bis nach starkem Umschütteln der Geruch von Blausäure nicht mehr verschwindet und ein weiter hinzugefügter Tropfen keine weitere Trübung veranlasst. Man wägt hierauf, wieviel von der Blausäure verbraucht worden. In dieser verbrauchten Menge ist ein Gran wasserleere Blausäure enthalten gewesen; was daher an fünfzig Granen fehlt, muss Wasser zugesetzt werden, um ein Präparat von der vorgeschriebenen Stärke zu erhalten.

ad 5. b. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat von blausäurehaltigen destillirten Wässern nur allein das Bittermandelwasser und ausserdem das aetherische Bittermandelöl aufgenommen und giebt zu deren Bereitung folgende Vorschriften.

Aqua Amygdalarum amararum. Nimm bittere Mandeln zwei Pfund, lasse sie zerstossen und durch Wärme vermeidendes Auspressen von dem fetten Oele befreien. Die pulverisirten Kuchen werden mit zehn Pfund Fluss- oder Regenwasser zusammengerieben. Die Mischung bringe man, nachdem dazu vier Unzen höchstrectificirten Weingeistes zugesetzt worden, in eine dergestalt eingerichtete Destillationsblase, dass in einem anderen Gefässe entwickelte Wasserdämpfe hineintreten können. Die Destillation geschehe durch diese Dämpfe, bis zwei Pfund überdestillirt sind. — Es werde in kleinen gut verstopften Gefässen aufbewahrt. — Es sei klar oder ein wenig trübe, und zwei Unzen geben 6,66 bis 7 Gran gut getrocknetes Cyansilber, welches in jeder Unze Bittermandelwasser $\frac{2}{3}$ Gran wasserfreier Blausäure anzeigt.

(Es ist in dieser Vorschrift nicht hervorgehoben, dass die Mischung aus dem Mandelkuchen und Wasser mindestens 12 Stunden maceriren müsse, bevor sie der Destillation unterworfen wird, indem es doch keinem Zweifel unterliegt, dass das Präparat ohnedem viel schwächer ausfällt. Ein Brenzlichwerden ist bei der angegebenen Vorrichtung allerdings nicht zu befürchten; allein man vermeidet dieses nicht minder sicher, wenn man die zerstossenen Mandelkuchen mit der hinreichenden Wassermenge zur Emulsion anstösst, diese durch ein Sieb colirt, den Rückstand gut auspresst und die Flüssigkeit nach 12 bis 15stündigem Stehen in einem verschlossenen Gefässe in der Destillirblase der Destillation unterwirft. Von auf solche Weise bereitetem Mandelwasser lieferte 1 Unze genau 3,5 Gr. Cyansilber. Als die Emulsion ohne vorgängiges Maceriren unmittelbar destillirt wurde, wurde ein Wasser erhalten, von dem die Unze nur 1,875 Gr. Cyansilber gab. In beiden Fällen war vor der Destillation die gehörige Menge Weingeist mit in die Blase gegeben worden.)

Oleum Amygdalarum aethereum. Nimm bittere Mandeln zehn Pfund. Durch Auspressen bei Ausschluss von Wärme werden sie vom fetten Oele befreit, der Rückstand wird gepulvert, mit fünf und vierzig bis fünfzig Pfund Wasser genau gemischt, die Mischung in ein Destillationsgefäss gegossen, worein sogleich aus einem anderen Gefässe Wasserdämpfe eingeleitet werden, und die Destillation so schnell als möglich beeilt, bis zehn bis zwölf Pfund überdestillirt sind. Das am Boden befindliche Oel wird durch Abgiessen des Wassers sogleich geschieden. Das abgegossene Wasser wird von Neuem der mittelst Wasserdämpfe auszuführenden Destillation unterworfen, so lange als Oel übergeht, welches auf gleiche Weise abgeschieden wird. Das gesammte Oel wird in kleinen wohlzuverschliessenden Gefässen höchst vorsichtig aufbewahrt. — Es sei klar, farblos oder gelblich, schwerer als Wasser.

(Auch diese Vorschrift leidet an den beim Bittermandelwasser erwähnten Mängeln).

ad 7. Wohl geeignet, einiges Licht über die so sehr räthselhafte Wirkung der Blausäure und ähnlicher Gifte auf den thierischen Organismus zu verbreiten, möchte die nachstehende Beobachtung von *Millon* sein, welche ich zu wiederholten Malen mit demselben Erfolge angestellt habe. Werden gleiche Volumen einer Auflösung von 1 Grmm. Kleesäure in 10, und einer Auflösung von 2 Gmm. Jodsäure in 20 Grmm. Wasser zusammengemischt, und das Gemisch bei einer Temperatur von 20—25° C. sich selbst überlassen: so tritt nach 2—3 Stunden eine Bräunung der Flüssigkeit ein, welche allmälig zunimmt, unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäuregas. Nach längerer Zeit bemerkt man die Abscheidung von Jodkrystallen. Der Eintritt dieser Erscheinungen wird ganz besonders durch Temperaturerhöhung und ebenso durch directes Sonnenlicht beschleunigt, bei + 60° geht die Kohlensäureentwickelung stürmisch vor sich. Als den eigentlichen Grund dieses Vorgangs muss man eine zwischen den Elementen der Kleesäure und der Jodsäure stattfindende chemische Wechselwirkung betrachten, welche zur Folge hat, dass der Sauerstoff der letzteren an die erstere übergeht, diese zu Kohlensäure oxydirt wo durch jene zu Jod reducirt wird, nämlich: $5 (C^2O^3) + JO^5 = 10 (CO^2) + J$. Diese Wirkung wird aber durchaus gehemmt, wenn dem Gemenge eine sehr

kleine Menge Cyanwasserstoff zugesetzt wird, und zwar auch dann noch, wenn die Mischung erwärmt wird. Sie tritt nicht eher ein, als bis die Cyanwasserstoffsäure entwichen ist, daher in verschlossenen Gefässen das Gemenge fast eine unbegränzte Zeit unverändert sich erhält. Von ähnlicher Art dürfte nun möglicher Weise die Wirkung der Blausäure auf den lebenden Organismus sein Dieser Letztere oder vielmehr das Leben desselben stellt sich uns zunächst dar als einen Complex zahlloser zwischen den verschiedenen materiellen Bestandtheilen des Körpers vor sich gehenden chemischen Processe, von deren ununterbrochener Fortdauer die Fortdauer des Lebens mehr oder weniger vollständig unzertrennlich ist. Uebt nun ein Mittel, z. B. die Blausäure, auf einen oder mehrere solcher Processe eine hemmende Wirkung aus, wie z. B. in dem obigen Falle geschieht, so muss natürlicherweise auch der gesammte Lebensprocess eine Hemmung erleiden und somit ein Aufhören des Lebens eintreten, wenn nicht sehr schnell das hemmende Agens auf irgend eine Weise beseitigt wird. In anderen Fällen mag die Wirkung des Gifts mehr secundärer, und in noch anderen wohl auch entgegengesetzter Art sein.

Zu der so äusserst schnell tödtenden Wirkung der Blausäure trägt ganz besonders ihre ausserordentliche Diffusibilität bei, welche bewirkt, dass das Gift in der kürzesten Zeit in den ganzen Organismus übergeführt wird, daher die Schwierigkeit, wenn nicht Unmöglichkeit, die Wirkung desselben durch sogenannte chemische Gegengifte zu paralysiren. Bei grosser Verdünnung, wie z. B. in dem Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser, und ebenso bei theilweisem Gebundensein, wie in einer wässerigen Lösung von Cyankalium, dürfte chemischer Seits ein breiiges Gemeng aus Eisenoxydhydrat und Magnesiahydrat, welche beide neben Schwefeleisenhydrat auch in dem von mir empfohlenen allgemeinen chemischen Gegengift (Vergl. §.82.12.) enthalten sind, das wirksamste Gegengift sein. Blausäure wird durch solches Gemenge sehr schnell in nicht giftiges Magnesium-Eisencyanür verwandelt, und Cyankalium wird zu Kalium-Eisencyanür.

D. Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen gehören ausschliesslich den organischen Verbindungen an, denn sie sind entweder unmittelbare Erzeugnisse organisirter Körper, oder sie gehen aus der Entmischung solcher Erzeugnisse hervor. Die reinen Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen sind an und für sich schon weit zahlreicher als die reinen Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Schwefel-, und Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen, aber noch weit zahlreicher sind diejenigen, welche ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff, entweder allein, oder ausserdem noch Stickstoff oder Stickstoff und Schwefel als Bestandtheile enthalten. Da sich aber diese verschiedenen Arten von Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen nicht gut abgesondert systematisiren lassen, so sollen sie ungetrennt nach ihren natürlichen Verwandtshaften in nachstehende Gruppen und Untergruppen nach der Reihefolge ihrer mehr oder weniger allgemeinen Verbreitung eingereiht werden.

§. 58.

Die Gruppe der Protein-Substanzen und diesen verwandten thierischen Stoffe.

Die Proteinstoffe gehören zu den in beiden organischen Reichen verbreitetsten chemischen organischen Gebilden; sie fehlen in keinem organisirten Körper, gleichviel ob er dem Thier- oder Pflanzenreiche angehört, obwohl sie sich in dem Thierkörper in grösster Menge angehäuft vorfinden. Sie haben ihren Namen daher, dass sie eine gemeinsame Grundlage zu haben scheinen, welche *Mulder* eben Protein genannt hat, von πρωτευ'ω, ich nehme den ersten Platz ein, weil sie sich gleichsam als die erste organische Grundlage aller organisirten Körper verhält. Die bekanntesten und am gründlichsten obwohl lange noch nicht vollständig untersuchten unter den Proteinstoffen sind: Fibrin oder Faserstoff, Albumin oder Eiweissstoff, Casein

oder Käsestoff, welche Benennungen von den Namen der organischen Substanzen abgeleitet sind, worin diese Körper respectiv vorzugsweise in grosser Menge angetroffen werden.

Die Proteinstoffe besitzen nachstehende gemeinschaftliche Charaktere: Sie sind fünffach zusammengesetzt und enthalten als Bestandtheile Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. — Sie sind eines doppelten Zustandes fähig, des flüssigen (löslichen) und geronnenen (festen), und haben die Eigenthümlichkeit, dass sie sich, einmal geronnen, ohne Veränderung ihrer Eigenschaften nicht wieder in den flüssigen Zustand zurückführen lassen. Sie sind nicht krystallisirbar, daher sehr schwierig, wenn nicht unmöglich vollkommen rein, d. h. frei von allen Einmengungen, darzustellen. Diess ist auch der Grund, warum sie, je nach ihrer Abstammung, manche Abweichungen in ihren respectiven Eigenthümlichkeiten darbieten. Sie sind im flüssigen Zustand in kaltem Wasser vollkommen löslich und unterscheiden sich unter einander hauptsächlich durch die besondere Art, wie sie in den geronnenen Zustand übergeführt werden können.

Der flüssige Faserstoff gewinnt von selbst, sobald er die Gefässe, worin er circulirt, verlassen hat, oder wenigstens bald nachdem er aus dem lebenden Körper entleert worden ist. — Der flüssige Eiweisstoff gerinnt erst beim Erwärmen der Auflösung und zwar schon bei einer Temperatur zwischen 60 und 61° C, wenn die Auflösung concentrirt, oder erst bei 90 — 95°, wenn die Auflösung verdünnt ist. — Der flüssige oder aufgelöste Käsestoff gerinnt weder von selbst, noch beim Erwärmen, doch geht beim Abdampfen ein Theil in den geronnenen Zustand über, die Flüssigkeit bedeckt sich mit einer Haut von geronnenem Käsestoff, welche sich, wenn sie entfernt wird, immer wieder erneuert.

Sie sind in geronnenem Zustand in Wasser, Weingeist, Aether und Oelen unlöslich, löslich in verdünnten Alkalien und zum Theil in Essigsäure. — Die wässerigen (der nicht geronnenen) und die schwach alkalischen Lösungen werden durch Metallsalze gefällt, ebenso die essigsaure Auflösung durch Blutlaugensalz und Gerbestofflösung. Die ersteren Niederschläge sind metalloxydhaltige Verbindungen, sogenannte Fibrate, Albuminate, Caseate.

Auf die Zersetzung, welche proteinstoffhaltige Flüssigkeiten (wie z. B. Milch und Eiweis) in vielen Metalllösungen hervorrufen, beruht eben die Anwendung solcher Flüssigkeiten als Gegengift bei Vergiftungen durch Quecksilber- Blei- Kupfer- und Wismuthsalze.

Sie werden durch concentrirte Salpetersäure zersetzt, und man erhält daraus unter anderen Producten einen gelben, in Wasser und Weingeist unlöschlichen, in Alkalien mit dunkelrother Farbe löslichen Körper, die sogenannte Xanthoproteinsäure, welche eine gepaarte Stickstoffsäure ist.

Sie werden durch starke Salzsäure unter Zersetzung mit indigo- oder violettblauer Farbe gelöst. Ist die Salzsäure nicht stark genug, so zeigt sich die Färbung nicht, wohl aber, wenn zu dem Gemisch etwas concentrirte Schwefelsäure zugefügt wird.

Sie werden mit Leichtigkeit von Kalilauge aufgenommen und geben, damit längere Zeit in mässiger Wärme behandelt, einerlei Zersetzungsproducte: ein Theil des Kali's geht nämlich hierbei durch Aufnahme von Schwefel in Schwefelkalium und, unter Mitwirkung der Luft, in schwefelsaures Kali über, und man erhält aus der alkalischen Lösung bei vorsichtiger Neutralisation durch Essigsäure, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, einen gelatinösen Niederschlag, welcher, wenn die Elimination des Schwefels vollständig gelungen ist, eben das ist, was *Mulder* Protein genannt hat. Er enthält nach *Mulder's* Analyse in 100 Theilen sehr nahe 56 Kohlenstoff, 7 Wasserstoff,

16 Stickstoff und 21 Sauerstoff. Aus dem Verhalten desselben zu gewissen Metalloxyden, besonders Blei- und Silberoxyd, und ebenso zu Schwefelsäure, glaubt *Mulder* folgern zu können, dass dessen stöchiometrische Zusammensetzung den Verhältnissen $C^{40} H^{60} N^{10} O^{12}$ entspreche. Der trockenen Destillation unterworfen, liefern die Proteinstoffe neben denselben Producten, welche bei der trockenen Destillation der Kohlenhydrate gewonnen werden, noch viele alkalische (vergl. §. 61. d.) und ammoniakalische Producte, daher das Destillat stark alkalisch reagirt, ausserdem Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff, und hinterlassen eine sehr stickstoffreiche poröse Kohle (Carbo animalis). Im Faserstoff, Eiweiss- und Käsestoff sind mit diesen Elementen noch zwischen 0,6 bis 2 Proc. Schwefel verbunden. *Mulder* nimmt ferner an, dass im Faser- und Eiweissstoff ausserdem noch 0,35 Proc. Phosphor enthalten sei, letzterer aber in dem Käsestoff fehle.

Die Proteinstoffe und alle dieselben enthaltenden organischen Gemenge sind ausserdem noch ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie im feuchten Zustande in Fäulniss übergehen unter Aushauchung sehr übelriechender Producte. Auch übertragen sie die Entmischung, welche sie hierbei erleiden, leicht auf andere Körper, und verhalten sich hierdurch als sehr kräftige Gährmittel. Hefe, Diastas, Synaptas, Ptyalin, Pepsin sind derartige proteinhaltige oder protenioidische Substanzen.

Die am meisten untersuchten Proteinstoffe sind, wie bereits erwähnt:

a. Faserstoff oder Fibrin (von Fibra, womit *Malpighi* zuerst den bei gewöhnlicher Temperatur in eine Masse, von Fasern oder Fäden gerinnenden Theil des Blutes bezeichnete) bildet im Thierkörper in gelöster Form einen Bestandtheil des Blutes, der Lymphe und des Chylus, und macht in fester Form die Hauptmasse der Muskeln, also auch des Fleisches aus. Er ist in allen frisch ausgepressten Pflanzensäften enthalten, und sondert sich daraus nach einigen Minuten in Form eines gelatinösen Niederschlages aus, gewöhnlich von grüner Farbe, welcher aber, mit Flüssigkeiten behandelt, die den Farbestoff lösen, in eine grau-weisse Masse sich verwandelt. Der Saft der Gräser ist vorzüglich reich an diesem Bestandtheile, er ist in reichlichster Menge in dem Weizensaamen, so wie überhaupt in dem Saamen der Cerealien enthalten, und kann aus dem Weizenmehl durch eine ziemlich einfache Operation erhalten werden. In diesem Zustande heisst er gewöhnlich Kleber (Gluten): allein die klebenden Eigenschaften gehören ihm nicht an, sondern einer geringen Menge eines beigemischten fremden Körpers, der sich durch wiederholtes Auskochen mit Weingeist daraus entfernen lässt.

In dem frisch entleerten Blute tritt bekanntlich nach kurzer Zeit Gerinnung ein; dieses beruht auf einer Ausscheidung des Fibrins, welches sich von der Flüssigkeit in Gestalt einer Gallerte oder eines Netzwerkes von unendlich feinen, farblosen, undurchsichtigen Fäden trennt, die die Blutkörperchen einschliessen und so den sogenannten Blutkuchen bilden. Aus diesem kann das Fibrin rein abgeschieden werden, wenn man ihn, in reiner Leinwand gebunden, in einem Strome reinen Wassers so lange knetet bis das Wasser klar und farblos abfliesst, und darauf noch durch Digestion mit Weingeist und Aether die fettigen Einmengungen entfernt.

Frisches Fibrin aus venösem Blute löst sich bei 40 bis 50° in einer kalt gesättigten Salpeterlösung auf. Die filtrirte Flüssigkeit coagulirt beim Kochen und zeigt überhaupt ganz das Verhalten des aufgelösten Albumins. Aehnlich verhält sich das Fibrin der Muskelfaser. Dem Fibrin aus arteriellem Blute, sowie dem Fibrin aus dem in entzündlichen Krankheiten gelassenen Blute geht diese Eigenthümlichkeit ab. Durch Aussetzen an die Luft, Behandlung mit siedendem Wasser geht sie auch dem Fibrin des venösen Blutes verloren.

b. Eiweissstoff oder Albumin ist in fast allen Säften des Thierkörpers enthalten, besonders im Ei, im Blute und Chylus; pathologisch bisweilen im Urin, in den meisten rein pathologischen Flüssigkeiten, wie in entzündlichen Exsudaten, in der hydropischen Flüssigkeit. Er ist in allen frischen Pflanzensäften enthalten, in reichlicher Menge besonders in gewissen Saamen, in Nüssen, in den Mandeln und andern, in denen das Stärkemehl der Getreidesaamen durch Oel und Fett ersetzt ist.

Charakteristisch für das Albumin sind die bereits erwähnten eigenthümlichen Verhältnisse, unter denen das Gerinnen stattfindet. Ist die eiweisshaltige Flüssigkeit merklich alkalisch,

so tritt beim Erhitzen keine Gerinnung ein; sie muss zuvor durch Essigsäure vorsichtig neutralisirt werden; ein geringer Ueberschuss von Essigsäure hindert übrigens die Gerinnung nicht.

In einer sehr verdünnten Mineralsäure, z. B. Salzsäure, löst sich gekochtes (geronnenes) Albumin bei 70—80° unter Zurücklassung von wenig weissen Flocken in einigen Tagen auf. Wird die verdünnte Salzsäure vorher einige Stunden mit der Schleimhaut des Labmagens vom Kalbe digerirt, so erlangt sie dadurch die Fähigkeit, gekochtes Eiweiss bei 30—40° in 8 bis 12 Stunden aufzulösen. Die Auflösung in kochender concentrirter Salzsäure färbt sich nach einiger Zeit schön blau, bisweilen purpurroth.

c. Der Käsestoff oder Casein macht einen Hauptbestandtheil des Käses aus, daher der Name, ist im Thierkörper vorzugsweise in grosser Quantität in der Milch enthalten und zwar in Auflösung durch Vermittelung freien oder vielmehr dreibasischen phosphorsauren Natrons. Wird die abgerahmte Milch durch eine Säure neutralisirt und darauf bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich das Casein in zähen, weissen zusammenhängenden Flocken aus. Unter den Vegetabilien sind besonders die Hülsenfrüchte, Erbsen, Linsen, Bohnen reich an Casein, daher auch der diesem vegetabilischen Casein gegebene Name Legumin. Zur Darstellung dieses Legumins übergiesst man diese Früchte mit warmem Wasser und lässt sie damit so lange stehen, bis sie weich und in einem Porcellanmörser zerreibbar geworden sind. Den fein zerriebenen Brei verdünnt man mit vielem Wasser und giesst die Mischung auf ein feines Sieb, auf welchem die Hülsen zurückbleiben, während Amylum in dem Wasser suspendirt und Casein darin gelöst durchfliessen. Beim ruhigen Stehen setzt sich das Amylum zu Boden, und man kann die Auflösung des vegetabilischen Caseins klar abgiessen. Sie ist gewöhnlich gelblich-weiss, milchartig getrübt und wird, an der Luft stehend, rasch sauer, indem sie gerinnt, ähnlich der verdünnten abgerahmten Milch. Bis zum Sieden erhitzt, wird sie nicht coagulirt; beim Abdampfen entsteht auf der Oberfläche eine Haut, die sich eben so oft erneuert, als man sie hinwegnimmt. Durch vorsichtigen Zusatz einer Pflanzensäure entsteht sogleich ein dickes Coagulum, welches durch einen Ueberschuss der Säure gelöst wird; in diesen Auflösungen bringen Mineralsäuren bleibende Niederschläge hervor.

Hefe (von heben, weil sie sich meist auf die Oberfläche der gährenden Flüssigkeit erhebt) heisst die bei der geistigen Gährung durch Metamorphose der stickstoffhaltigen Materie der zuckerigen Flüssigkeit erzeugte, sich als ein gelblicher, aus kleinen Kügelchen bestehender Brei ausscheidende Substanz, welche in hohem Grade die Fähigkeit besitzt, in zuckerigen Flüssigkeiten gährungserregend zu wirken, und je nachdem sie sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit oder am Boden des Gefässes ansammelt, Oberhefe oder Unterhefe genannt wird.

Diastas (von διάστασις, Trennung, Spaltung, wegen der früheren, auf Grund einer falschen Ansicht von der Structur der Stärkekügelchen, angenommenen Eigenschaft desselben, die Hüllen der Stärkekörner gleichsam zu spalten und so den Inhalt heraustreten zu machen) nannten *Payen* und *Persoz* eine von ihnen im Jahre 1833 in der gekeimten Gerste (Malz) entdeckte stickstoffhaltige Substanz, welche in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, das Stärkemehl in Dextrin und Zucker zu verwandeln. Es ist ein Product der Metamorphose, die der Kleber während des Keimungsprocesses erleidet. Man erhält das Diastas, wenn man gröblich gestossenes (geschrotenes) Gerstenmalz mit kaltem Wasser macerirt, auspresst, die Flüssigkeit mit etwas Weingeist versetzt, filtrirt, das Filtrat mit Weingeist vollständig fällt, den Niederschlag mit schwachem Weingeist auswäscht, abermals in Wasser löst, mit starkem Weingeist fällt und endlich auf einer Glasplatte in sehr gelinder Wärme trocknet. Es stellt zerrieben ein weisses, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, löst sich in Wasser und sehr schwachem Weingeist, nicht in starkem, reagirt neutral, wird nicht durch Bleiessig gefällt, verändert sich in wässeriger Lösung bald und wird sauer.

Synaptas (von συνάπτειν, vereinigen, weil es gleichsam das gemeinschaftliche Band zwischen Amygdalin und Wasser ist) nennt *Robiquet* den Stoff der Mandeln, welcher allein die besondere Eigenschaft besitzt, aus dem Amygdalin, unter Mirwirkung des Wassers, blausäurehaltiges Bittermandelöl zu erzeugen. Im sogenannten Emulsin ist es mit Eiweiss verbunden. Man erhält das Synaptas, wenn man Kleie von süssen Mandeln mit Wasser anrührt, nach zwei Stunden presst, die abgelaufene Flüssigkeit filtrirt, das Eiweiss mit Essigsäure fällt, wieder filtrirt, um das Gummi durch essigsaures Blei zu trennen, das durch eine dritte Filtration entfernt wird, dann das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff niederschlägt, den überschüssigen Schwefelwasserstoff mittelst der Luftpumpe entfernt, abermals filtrirt, um das Schwefelblei wegzuschaffen, und endlich dem Filtrat Alkohol zumischt, wo das Synaptas niederfällt, der Zucker aber aufgelöst bleibt. Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und im vacuo getrocknet. Es stellt nun einen gelblich-weissen, bald brüchigen und glänzenden, bald undurchsichtigen und schwammigen Körper dar, ist sehr löslich in Wasser, nicht

in Weingeist; die wässerige Lösung zersetzt sich sehr bald an der Luft, coagulirt bei + 60°, wird weder von Säuren noch von Bleisalzen, dagegen von Gerbesäure gefällt, ist ohne Wirkung auf Stärke, aber von kräftiger Wirkung auf Amygdalin. In der Hitze giebt es die Zersetzungsproducte stickstoffhaltiger Materien.

Ptyalin (von πτυαλον, Speichel) oder Speichelstoff nennt *Berzelius* den wesentlichsten Bestandtheil des Speichels, etwa zu 0,29 Proc. darin enthalten, wird gewonnen, wenn man den getrockneten Speichel mit absolutem Alkohol auszieht, den unlöslichen Rückstand mit ein wenig Essigsäure versetzt, um das freie Natrom abzustumpfen, wieder eintrocknet und mit Alkohol extrahirt. Der so ausgezogene Rückstand besteht aus Schleim und dem die Hauptmasse desselben ausmachenden Speichelstoff. Letzterer löst sich in Wasser zu einer schleimigen klaren Flüssigkeit auf, während der beigemengte Schleim als eine weisse, trübe, in Wasser unlösliche, durch Essigsäure und Mineralsäuren gerinnbare, in Alkalien lösliche, viel Knochenerde enthaltende Masse zurückbleibt. Die Lösung des Speichelstoffs bleibt beim Erhitzen klar und wird von Gallusinfusion, Sublimat, Alkalien, Bleiessig und Mineralsäuren nicht getrübt, was ihn von anderen thierischen Stoffen wesentlich unterscheidet.

Pepsin (von πέψις die Verdauung) nennen *Schwann* und *Wasmann* diejenige Materie, welche, ihrer Ansicht nach, das Princip der Verdauung darstellt und wohl wesentlich mit denjenigen Stoffen übereinkommt, welche *Deschamps*, Chymosin, *Payen*: Gasteras genannt haben. *A. Vogel* jun. beschäftigte sich mit einer näheren Untersuchung des Pepsins und stellte dasselbe nach *Wasmann* folgendermaassen dar: Frischer Schweinemagen wurde anhaltend mit reinem kalten Wasser gewaschen, der Auszug mit Bleizucker gefällt, der weisse flockige Niederschlag (worin auch viel Albumin) mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit von Schwefelblei und Albumin abfiltrirt, zum Syrup verdunstet, dieser mit absolutem Alkohol vermischt und der dadurch nach einiger Zeit entstandene voluminöse weisse Niederschlag getrocknet. Man erhielt eine gelbliche zähe Masse von eigenthümlichen Geruche, die durch Erhitzen im Wasserbade die letzten Spuren Essigsäure verlor und nun ein weisses, luftbeständiges Pulver darstellte, aber auch zugleich ihr Vermögen, die Verdauung zu befördern, verloren hatte. Das reine Pepsin hat einen eigenthümlichen animalischen Geruch, widerlichen Geschmack, löst sich in Wasser, reagirt neutral. Das nicht der Hitze des kochenden Wasser ausgesetzte Pepsin besitzt eine ausgezeichnet auflösende Kraft auf geronnenes Eiweiss, und führt wegen dieser Eigenschaft die in den Magen gelangten unlöslichen Materien in den auflöslichen Zustand über, in welchen sie nun assimilirt werden können.

Den Proteinstoffen in chemischer Beziehung nahe verwandt ist die Hornsubstanz oder das hornartige Gewebe, woraus im Wesentlichen die Oberhaut der Thiere, die Haare, die Wolle, Borsten, Federn, Nägel, Klauen, Hufe und Hörner, ebenso das Schildplatt bestehen. Die Elementarbestandtheile sind dieselben, und auch in den procentischen Verhältnissen finden nur geringe Abweichungen statt. Die Hornsubstanz kommt jedoch nur im festen geronnenen Zustande vor und widersteht in Folge der grössern Cohärenz den Lösungsmitteln der Proteinsubstanzen kräftiger als diese. Diese Lösungsmittel müssen daher concentrirter angewandt werden und längere Zeit einwirken.

Mit dem Namen Leimsubstanz oder leimgebendes Gewebe (Collagen) werden mehrere Bestandtheile des Thierkörpers bezeichnet, welche die Fähigkeit besitzen, durch anhaltendes Kochen mit Wasser in eine Materie überzugehen, welche sich in heissem Wasser zu einer klebrigen Flüssigkeit löst, die beim Erkalten zu einer zitternden Gallerte erstarrt. Wenn nun auch die Hornsubstanzen durch ihr chemisches Verhalten und ihre qualitative und quantitative Zusammensetzung den Proteinstoffen sich sehr nahe anschliessen und ihre Entstehung aus derselben beurkunden, so ist diess mit den Leimsubstanzen weit weniger der Fall: sowohl im chemischen Verhalten als auch in der procentischen Zusammensetzung unterscheiden sie sich wesentlich von jenen. Die qualitative Zusammensetzung ist im Uebrigen dieselbe, daher sie auch bei der trockenen Destillation ähnliche Produkte liefern.

In vorzüglicher Menge ist die Leimsubstanz enthalten in dem Zellgewebe, der Lederhaut, den Membranen, Sehnen, Bändern, Knochen, Knorpel, dem Hirschhorn. Das Zellgewebe und die Membranen bestehen zum grössten Theile daraus. In dem Zustande, in welchem die Leimsubstanz in diesen Körpern vorhanden ist, löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Wasser, verdünnter Mineralsäure, Weingeist, Aether, Oelen. Im feuchten Zustande sich selbst überlassen, geht sie aber leicht in Fäulniss über, verliert jedoch diese Eigenthümlichkeit durch Einweichen in Auflösungen von Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Eisenoxyd und Gerbesäure (Lohgerberei), indem sie dem Wasser diese Substanzen entzieht und damit innige, durch Wasser nicht zersetzbare Verbindungen eingeht. In ähnlicher Weise verhält sich die thierische Haut gegen eine Auflösung von Alaun, der man Kochsalz zugesetzt hat; sie verbindet sich mit einem Theile des Thonerdsalzes und wird dadurch in Luft und kaltem Wasser unveränderlich (Weissgerberei). In siedendem Wasser wird jedoch das Thonerdsalz ausgezogen, und die Haut nimmt ihre frühere Beschaffenheit und Eigenschaften wieder an.

Durch anhaltendes Kochen (12—24 Stunden, schneller unter höherem Drucke) mit Wasser werden aber die Leimsubstanzen endlich in Leim verwandelt und als solchen aufgelöst. Mineralsäuren befördern die Umwandelung sehr. Diese Auflösung ist ganz besonders durch ihre gelatinöse Eigenschaft beim Erkalten charakterisirt, verliert aber auch diese endlich durch langes Kochen. Die Auflösung wird aber auch bei grosser Verdünnung (1 : 5000) durch Gerbesäure und gerbesäurehaltige vegetabilische Auszüge gefällt. Aetzende fixe Alkalien und ebenso mässig verdünnte Schwefelsäure erzeugen damit Ammoniak und unter andern zwei krystallisirbare stickstoffhaltige Körper, das Leucin ($C^{12}N^{2}H^{24}O^{4}$) und den Leimzucker oder Glycocoll ($C^{4}N^{2}H^{8}O^{3}$). Mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali der Destillation unterworfen, werden unter anderen Entmischungsprodukten auch Baldriansäure, Benzoësäure und Blausäure erzeugt.

Der Leim zeigt Verschiedenheiten in seinem chemischen Verhalten je nach seinem Ursprunge. Man unterscheidet Knochenleim oder Glutin und Knorpelleim oder Chondrin.

Das Glutin wird erhalten durch fortgesetztes Kochen von Zellgewebe, fibrösem Gewebe, serösen Häuten, der äussern Haut, der Faserknorpel und der Knochenknorpel nach der Ossification. Die Auflösung wird weder durch Säuren, noch durch Alaun-, Quecksilberchlorid- und Bleizuckerlösung gefällt. Das Chondrin wird gebildet durch anhaltendes Kochen der permanenten Knorpel, der Knochenknorpel vor der Ossification, der Knorpel krankhaft afficirter Knochen, der Hautknochen, der Knochenzähne und der Cornea. Die Auflösung wird durch Säuren, Alaun- und Bleizuckerlösung reichlich gefällt.

Dem Collagen rücksichtlich des ausschliesslichen und allgemeinen Vorkommens im Thierkörper und ebenso auch rücksichtlich der qualitativen Zusammensetzung ähnlich ist das Bilin, oder der wesentliche Bestandtheil der Galle, welches in letzterer mit Natron verbunden enthalten ist, daher auch als eine eigenthümliche organisch-thierische Säure betrachtet, und aus diesem Gesichtspunkte mit dem Namen Choleïnsäure oder Gallensäure bezeichnet wird. Man erhält das gallensaure Natron der Galle rein und krystallisirt, indem man den Inhalt einer frischen Ochsengallenblase im Wasserbade zum Trocknen abdunstet und den Rückstand mit ungefähr 20 Theilen wasserfreien Weingeistes behandelt, wobei das gallensaure Natron aufgelöst wird, der Gallenschleim aber ungelöst zurückbleibt. Die weingeistige Lösung wird zur Entfernung des grünen Gallenfarbestoffes mit Thierkohle behandelt und dann

so lange vorsichtig mit Aether versetzt, bis sie anfängt, milchig trübe zu werden, worauf man das Gemisch an einem kühlen Orte der Ruhe überlässt. Das gallensaure Natron setzt sich in freien Spiesschen, die sich allmälig zu concentrischen Gruppen vereinigen, an den Wänden des Gefässes ab. Der Körper, welcher in dem gallensauren Natron mit 1 Aeq. Natron (NaO) verbunden ist, ist den stöchiometrischen Verhältnissen $C^{44}H^{80}N^{2}SO^{2}$ entsprechend zusammengesetzt, enthält demnach in **100** Theilen **64,33** Kohlenstoff, **9,59** Wasserstoff, **4,53** Stickstoff, **4,11** Schwefel, **17,44** Sauerstoff. — Mit concentrirter Schwefelsäure, unter Vermeidung starker Erhitzung, und dann mit etwas Zuckerlösung versetzt, liefert das Bilin eine schöne purpurviolette Lösung. Man kann diese Reaction benutzen, um sich von der Gegenwart der Galle in gewissen thierischen Excreten z. B. im Harn zu überzeugen. Man versetzt zu diesem Behufe etwas von dem fraglichen Harn mit einem gleichen Volum rectificirter concentrirter Schwefelsäure, rührt mit einem Glasstabe wohl um und fügt dann etwas Zuckerlösung zu. Bei Anwesenheit von Galle nimmt die Mischung eine prachtvolle violette Färbung an.

Die Galle, oder vielmehr deren wesentlicher Bestandtheil, das Bilin, zerfällt bei der Fäulniss, ebenso bei der Behandlung mit Säuren und Alkalien in verschiedene eigenthümliche aber übereinstimmende Producte, nämlich in Ammoniak, in Taurin, einen neutralen stickstoffhaltigen, schwefelreichen, leicht krystallisirbaren Körper, und in Choloïdinsäure, eine harzartige, in Wasser unlösliche, stickstofffreie Säure, welche im Verfolg des Umwandelungsprocesses in krystallisirbare Cholsäure sich umwandelt, deren Salze meist in Wasser löslich sind und durch einen zuckersüssen Geschmack sich auszeichnen.

Der färbende Bestandtheil der Galle, von *Berzelius* Cholepyrrhin genannt, findet sich in dieser durch Vermittelung des vorwaltenden Alkali's gelöst, zuweilen aber auch in besonderen Concrementen abgesondert. Diese werden zuerst mit Aether und Wasser und zuletzt mit Aetzkalilösung, welche das Cholepyrrhin löst, ausgezogen. Die alkalische Lösung ist hellgelb und wird an der Luft allmälig grün. Durch Salpetersäure wird dieselbe Lösung anfangs grün, dann blau, violett, roth und endlich wieder gelb gefärbt. Salzsäure fällt es aus der alkalischen Lösung grün. Der in bereits gestandener Galle enthaltene grüne Gallenfarbestoff, Biliverdin von *Berzelius* genannt, ist nach Letzterem identisch mit dem grünen Farbestoff der Vegetabilien, dem Chlorophyll.

§. 59.

Die Gruppe der Kohlenstoffhydrate.

Dieser Name ist durchaus ohne Beziehung auf die chemische Constitution der zu dieser Gruppe gehörigen Körper, und soll nur ausdrücken, dass diese ausser Kohlenstoff nur noch Wasserstoff und Sauerstoff in dem relativen Verhältnisse, wie im Wasser, als Bestandtheil enthalten. Sie sind theils natürliche, theils künstliche Erzeugnisse, und die ersteren ausschliesslich vegetabilischen Ursprungs, mit Ausnahme des Milchzuckers und des Krümelzuckers, welcher letztere auch im Thierkörper abnormer Weise angetroffen wird; sie sind organisch construirt (Holzfaser, Stärke), amorph (Gummi), oder auch krystallisirbar (Zucker), ohne Zersetzung zu erleiden weder schmelzbar, noch verflüchtigbar, in Wasser löslich, oder unlöslich, neutral. Der trokkenen Destillation bei Ausschluss der Luft unterworfen, werden sie zersetzt. Zunächst entweicht fast reines Wasser, dann destillirt unter Bildung eines

dicken grauweissen Rauches eine gelbliche, sauer reagirende wässerige Flüssigkeit (brenzliche Essigsäure, ein Gemeng aus sehr mannigfaltigen theils harzigen und öligen, theils geistigen und sauren Körpern mit Wasser) über, welche allmälig, in dem Maasse, als die Erhitzung fortschreitet, immer dunkler, ölig und consistenter wird, so dass sie zuletzt fast schwarz aussieht und so dick ist, dass sie kaum mehr aus dem Hals des Destillationsgefässes herausfliessen kann. Man nennt diese Flüssigkeit Holztheer; sie enthält dieselben Stoffe, wie die brenzliche Essigsäure, nur sind darin die brandharzigen und brandöligen Produkte bei weitem vorherrschend, daher mit Wasser nicht mischbar. Dabei entweichen gleichzeitig fortwährend gasförmige Stoffe (Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffgas). Wenn diese nicht mehr erscheinen, so ist die Zersetzung beendigt, und in dem Gefässe ist Kohle zurückgeblieben, welche genau die Gestaltung der erhitzten Substanz darbietet, wenn diese während der Operation keine Schmelzung erlitt, oder als eine einzige, poröse, glänzende Masse erscheint, wenn eine Schmelzung stattgefunden. Die erstere besitzt in hohem Grade das Vermögen, luftförmige, farbige und riechende Stoffe zu absorbiren, die letztere nicht. Geschieht die Erhitzung bei vollem Luftzutritte, so liefern die reinen Kohlenhydrate als Verbrennungsprodukte nur Wasser und Kohlensäure. Es gehören dahin:

1. Die holzfaserartigen Körper (Corpora lignosa) = $C^{12}H^{18}O^{9}$. Man bezeichnet mit dem Namen Holzfaser (Lignin, Cellulose, Membranenstoff) die eigentliche feste, in Wasser, Weingeist und schwachen Säuren und Alkalien unlösliche Substanz der Pflanzenzellen, nachdem sie durch successive Behandlung mit den genannten Lösungsmitteln von allen darin abgelagerten, in diesen Flüssigkeiten löslichen Stoffen soviel als möglich befreit worden. Diese Substanz bildet den Hauptbestandtheil des Holzes und des holzigen Skeletts der weichen Pflanzentheile; rücksichtlich ihrer Structur kann sie weder als amorph, noch als krystallinisch, sondern sie muss als organisch construirt betrachtet werden. — Die Art und Weise dieser organischen Structur bietet aber mannigfaltige Abweichungen dar, wodurch die vielen Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften der einzelnen Arten der Holzfasersubstanz hervorgerufen und bedingt werden; sie ist z. B. sehr hart und dicht, wie in den Saamenschaalen von Nüssen, Steinobst u. a., oder faserig, zähe und äusserst biegsam, wie im Hanf, Flachs und in der Baumwolle.

In trockener Luft und luftfreiem Wasser erhält sich die reine Holzfaser sehr lange unverändert, nicht aber, wenn sie gleichzeitig dem Zutritt der Luft und der Feuchtigkeit ausgesetzt ist. Unter diesen Verhältnissen nimmt sie Sauerstoff aus der Luft auf, welcher mit Wasserstoff aus der Holzfaser zu Wasser sich verbindet, während gleichzeitig Kohlenstoff und Sauerstoff daraus in Form von Kohlensäure austreten, so dass in Folge dieser Entmischung die Holzfasersubstanz immer kohlenstoffreicher wird. Zuletzt müsste auch bei diesem Entmischungsprocesse, welchen man Verwesung nennt, wie bei der trockenen Destillation, nur reiner Kohlenstoff übrig bleiben, wenn nicht bei der rohen Holzfaser mannigfaltige Nebenumstände auch eine directe Oxydation des Kohlenstoffes auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffes bedingten. Dahin gehören besonders die in den Pflanzenzellen abgelagerten stickstoffhaltigen Materien, welche bei ihrer Entmischung Ammoniak entwickeln, eine die Sauerstoffabsorption in hohem Grade fördernde Substanz.

Es bleibt daher von der organischen Substanz zuletzt nichts übrig. Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit sind Produkte einer unvollkommenen Verwesung der Holzfaser, welche unter sehr mannigfaltigen modificirenden äussern Einflüssen stattgefunden.

Durch anhaltende Digestion mit mässig verdünnter Schwefelsäure wird die Organisation der Holzfaser allmälig zerstört und letztere in eine auflösliche gumöse und endlich zuckerige Substanz verwandelt. Wird die reine Holzfaser mit concentrirter Schwefelsäure unter Vermeidung aller Erhitzung anhaltend zerrieben, bis Alles flüssig geworden ist, so hat sich endlich eine gepaarte Schwefelsäure (Holzschwefelsäure) gebildet, deren Sättigungscapacität nur die Hälfte von der darin enthaltenen Schwefelsäure beträgt, und deren Gehalt an organischer Substanz verschieden ist, je nach der Dauer der Einwirkung. — Durch Salpetersäure wird die Holzfaser bei längerer Einwirkung vollständig zerstört, es entsteht eine pulverige Masse, die sich später grösstentheils in Korksäure und in Kleesäure verwandelt. Kurze Zeit mit höchst concentrirter Salpetersäure oder mit einem Gemisch aus dieser und concentrirter Schwefelsäure in Berührung gelassen, wird sie ohne Verlust der Structur unter Ausscheidung eines Theiles des Wasserstoffes in Form von Wasser in einen eigenthümlichen Körper verwandelt, worin der ausgetretene Wasserstoff durch NO^4 ersetzt ist, dessen Sauerstoff zu dem der ursprünglichen Holzfaser addirt mehr oder weniger hinreicht, um den zurückgebliebenen Wasserstoff und den Kohlenstoff zu verbrennen. Diese Verbrennung tritt bei starkem Stoss, Berührung mit einem glimmenden Körper sogleich ein. Am besten eignet sich zur Darstellung dieses merkwürdigen Körpers die Baumwolle. — Verdünnte Salzsäure wirkt auf die Holzfaser nicht ein, verdunstet sie aber auf derselben, so wird sie so mürbe, dass sie zwischen den Fingern zu Pulver zerrieben werden kann. — Durch dauernde Einwirkung des Chlors wird unter Mitwirkung der Wärme die Holzfaser vollständig zerstört; eben so wirken concentrirte Auflösungen von unterchlorigsauren Salzen, indem sie dieselben vollständig oxydiren. Die mit Chlor gebleichte Baumwolle und Leinfaser enthält stets eine gewisse Quantität Chlor in chemischer Verbindung, welches sich weder durch reines noch durch alkalisches Wasser, wohl aber durch ein Gemenge aus kohlensaurem, schwefelig- und unterschwefeligsaurem Natron (sogenanntes Antichlor) ausziehen lässt.

Auflösungen von Salzen mit schwacher Basis entzieht die Faser einen Theil dieser letzteren im Zustande eines basischen Salzes, während in der Auflösung die Säure vorwaltend wird. Ebenso besitzt die Holzfaser die Fähigkeit, andere aufgelöste, sowohl organische als anorganische Stoffe, dem Auflösungsmittel zu entziehen, und sie durch Flächenanziehung auf ihrer Oberfläche zu fixiren. Die Holzfaser verschiedener Pflanzen verhält sich jedoch in dieser Beziehung je nach der Cohärenz, mit welcher die einzelnen Fasern mit einander verbunden sind, verschieden. So entzieht die Baumwollenfaser manche aufgelöste Substanzen dem Auflösungsmittel, welche die Faser von Hanf und Flachs nicht aufzunehmen vermag. Vermag dieselbe den aufgelösten Körper der Auflösung nicht zu entziehen, so erhält sie oft diese Eigenschaft, wenn sie vorher, auf die oben angegebene Weise, mit gewissen basischen Salzen verbunden wird. Sind die Stoffe, welche mit der Faser auf die eine oder die andere Weise verbunden werden, farbig, so ertheilen sie die Farbe auch der Faser; bei letzterer Weise ist es aber das mit der Faser verbundene basische

Salz, welches die Entziehung des Farbestoffes und dadurch die Färbung bedingt.

2. Die stärkemehlartigen Körper (Corpora amylacea) = $C^{12}H^{20}O^{10}$ Die Stärke oder das Amylum ist ein in der Pflanzenwelt sehr verbreiteter Stoff, und es dürfte kaum eine Pflanze geben, die nicht zu irgend einer Jahreszeit mehr oder weniger davon enthielt, oft nur in einzelnen Körnern in den Zellen, oft die Zellen in Körnern von der verschiedensten Grösse ausfüllend. Gewisse Theile der Pflanzen enthalten davon am meisten, namentlich das Albumin der Saamen (Cerealien), die Cotyledonen des Embryo's (Leguminosen), das Mark des Stengels (Cycadeen, Palmen), die Zwiebeln (Liliaceen), die Knollen, Wurzelstöcke und Wurzeln aus sehr verschiedenen Familien, manche fleischige Früchte (Aepfel, Birnen) im unreifen Zustande; in geringer Menge findet es sich auch in der Rinde und dem Splinte der Bäume zur Winterzeit.

Das Amylum erscheint meistens in Gestalt mikroskopischer rundlicher oder ovaler Körner von sehr verschiedener Form und Grösse, welche indess niemals $\frac{1}{20}$ Millimeter im längsten Durchmesser übersteigen dürfte, in den Pflanzenzellen abgesetzt. Diese Kügelchen sind nicht gleichartig durch ihre ganze Masse, sondern sie werden durch schaalenartig über einander liegende Schichten gebildet, welche von aussen nach innen an Festigkeit und Dichtigkeit abnehmen. Die einzelnen Schichten werden durch eine geringe Menge einer zähen klebrigen Flüssigkeit von einander geschieden.

Je nach ihrem Ursprunge bieten die einzelnen Stärkemehlarten in Bezug auf absolute Grösse*) der einzelnen Körper, rücksichtlich der verschiedenen Dicke der festen und flüssigen Schichten und endlich rücksichtlich der Quantität der fremden fett- und wachsartigen Stoffe, welche sie einschliessen, gewisse constante Abweichungen untereinander dar, daher die unterscheidenden Bezeichnungen Weizenstärke, Kartoffelstärke, Sagostärke, Marantastärke (Arrow-root) u.s.w. Die im Handel vorkommende trockene Weizenstärke enthält noch 20 Proc. und wohl noch darüber Wasser. Wie verschieden aber der Ursprung, die äussere Gestalt und Grösse und das Verhalten gegen gewisse specielle Reagentien ist, so werden doch die einzelnen Stärkemehlarten, ausser der ähnlichen organischen Structur, noch durch den gemeinsamen Besitz folgender Eigenschaften charakterisirt: Mangel an Geruch und Geschmack, Unlöslichkeit in Aether, Weingeist und kaltem Wasser, Fähigkeit mit heissem Wasser ein Gemisch zu liefern, welches beim Erkalten kleisterartig gelatinirt und durch Berührung mit Jod eine dunkel-

---

*) *Payen* hat die grössten Dimensionen der Stärkekügelchen vieler Pflanzen bestimmt und dieselben in $\frac{1}{1000}$ Millimetern angegeben, so betrug z. B im Maximum die Grösse der Stärkekügelchen

aus dicken Kartoffeln	185	Tausendstel Millimeter
„ gewöhnlichen „	140	„ „
„ Maranta arundinacea (Arrow-Root)	140	„ „
„ Bohnen	75	„ „
„ der Sagopalme	70	„ „
„ Linsen	67	„ „
„ Weizen	50	„ „
„ Erbsen	50	„ „
„ Mais	30	„ „
„ Runkelrübensaamen	4	„ „

blaue Färbung erhält. Durch eine bis zu 200° gesteigerte Erwärmung, ebenso durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser unter zuweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers, und noch leichter, wenn die Kochung bei einer den Siedepunkt des Wassers mehr oder weniger übersteigenden Temperatur stattfindet, oder wenn dem Wasser eine gewisse Quantität einer Mineralsäure (am besten Schwefelsäure) zugesetzt wird, endlich auch durch Digestion mit einem wässerigen Aufguss von Gerstenmalz innerhalb einer begränzten Temperatur wird das Stärkemehl in Wasser vollkommen löslich und verliert die Fähigkeit beim Erkalten einen Kleister zu liefern. Durch fortgesetzte Einwirkung der beiden letztern Mittel wird es endlich in eine gummige und zuletzt in eine zuckerige Substanz übergeführt. — Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich die Stärke wie die Holzfaser. Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt, liefert sie Kohlensäure und Ameisensäure. — Mässig verdünnte Salpetersäure mit Stärke gekocht, oxydirt dieselbe zu Zuckersäure und Kleesäure. Concentrirteste Salpetersäure macht sie gallertartig aufquellen und verwandelt sie unter Austritt von Wasserbestandtheilen in eine eigenthümliche, in Wasser unlösliche neutrale Substanz, welche Xyloidin genannt worden ist und eine analoge Zusammensetzung und ein ähnliches Verhalten darbietet, wie das aus der Holzfaser (Baumwolle) unter ähnlichen Verhältnissen gewonnene Product.

Wird zu dünnem durch Papier filtrirten Stärkekleister eine verdünnte Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd zugefügt, so entsteht ein pulverförmiger weisser Niederschlag, welcher, nach dem Trocknen, seiner Zusammensetzung nach der Formel $PbO + C^6H^{10}O^5$ entspricht, und von dem man die obige Formel abgeleitet hat.

Amyloide oder stärkemehlähnliche Körper, welche in ihrem Verhalten zwar im Allgemeinen mit dem eigentlichen Stärkemehl übereinstimmen, im Einzelnen aber mehr oder weniger abweichen, sind unter anderen das Jnulin, das Taraxacin, die Flechtenstärke.

Ebenso reihen sich an die Holzfaser und die stärkemehlartigen Körper die gallertartigen vegetabilischen Stoffe, besonders die sogenannte Pflanzengallerte (Pectin und Pectinsäure) die sich in sehr vielen Pflanzen, namentlich in fleischigen Früchten und Wurzeln, so in den Aepfeln, Birnen, Quitten, Aprikosen, Johannisbeeren, Pflaumen, in den gelben Rüben, in den Knollen von Helianthus tuberosus u. s. w. findet, und die Ursache ist, dass die durch Einkochen eingedickten Fruchtsäfte beim Erkalten gelatiniren. Durch Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren geht das Pectin ebenfalls in Zucker über. Sauerstoff ist darin in grösserer Quantität enthalten als zur Bildung von Wasser mit dem vorhandenen Wasserstoff erfordert wird; zu Folge der Untersuchung von *Mulder* entspricht nämlich die Zusammensetzung des Pectins den stöchiometrischen Verhältnissen $C^{12}H^{32}O^{10}$.

3. Gummiartige Körper (Corpora gummosa) = $C^{12}H^{22}O^{11}$. Das Gummi ist im Pflanzenreich sehr verbreitet, kommt im Innern der Zellen nur im aufgelösten Zustande vor, sehr häufig aber im erstarrten Zustande in den grossen Gummigängen. Die natürlichen Gummiarten sind im Allgemeinen durch folgende gemeinsame Eigenschaften charakterisirt: grössere oder kleinere unkrystallinische Massen ohne organische Structur, im reinsten Zustande farblos, geschmack- und geruchlos, in kaltem und heissem Wasser leicht löslich zu einer beim Erkalten nicht gelatinirenden Flüssigkeit, oder zu einer aufgequollenen gallertartigen Masse, welche beim Verdunsten wieder zu einer amorphen, durchaus unkrystallinischen Masse eintrocknet. Unlöslich in Weingeist und Aether, durch Kochen mit verdünnten Säuren dieselbe Umwandlung wie Holzfaser und Stärkemehl erleidend; mit Salpetersäure behandelt, liefern sie unter andern Schleimsäure ($C^6H^8O^7$). Unter einander sind die

verschiedenen Gummiarten (Arabisches Gummi, Senegalgummi, Kirschgummi) durch ein mehr oder weniger abweichendes Verhalten gegen einzelne Reagentien (z. B. Kieselfeuchtigkeit, Eisenoxydlösung) charakterisirt. Wird eine verdünnte Gummilösung mit Kali versetzt, und dann eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzugefügt, so entsteht ein blauer Niederschlag, der gekocht werden kann, ohne schwarz oder roth zu werden. Mit essigsaurem Bleioxyd gibt Gummilösung einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $PbO + C^{12}H^{20}O^{10}$ entspricht. Das bei + 100° getrocknete Gummi ist $HO + C^{12}H^{20}O^{10}$.

Der sogenannte Pflanzenschleim ist eine Modification des Gummi's, dessen Eigenschaften darin durch beigemengtes Stärkemehl, stickstoffhaltige Substanzen und Erdsalze mehr oder weniger modificirt sind. Er giebt mit Wasser keine dünnflüssige Auflösung, sondern quillt zu einer gallertartigen schleimigen Masse auf, welche übrigens, wie *C. Schmidt* nachgewiesen, durch verdünnte Säuren dieselben Veränderungen erleidet, wie Stärkemehl und reines Gummi. — Manche Pflanzen enthalten diesen Körper in grosser Menge, wie z. B. der Tragantstrauch, der Lein im Saamen, der Eibisch, der Salep, der Knorpeltang (Sphaerococcus crispus).

Eine eigenthümliche Art von Gummi ist noch der gummöse Körper, worin Holzfaser, Stärkemehl und die im Vorhergehenden erwähnten Pflanzenschleime unter dem Einflusse von Säuren, die Stärke auch mittelst Malzaufgusses verwandelt werden, und welchen man Dextrin genannt hat.

100 Theile Stärke werden mit 200 Theilen Wasser, zu welchen 2 Theile reine Schwefelsäure zugesetzt werden, bei einer Temperatur von 80 bis 90° digerirt, bis Jodwasser auf die Mischung nicht mehr reagirt. Darauf wird die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt entfernt, die Flüssigkeit wird etwas verdünnt, absetzen gelassen und das klare Filtrat so weit verdunstet, bis das Gewicht nur noch das Anderthalbfache von dem der angewandten Stärke beträgt, darauf mit starkem Alkohol vermischt, wodurch das Dextrin gefällt wird, während der gebildete Stärkezucker gelöst bleibt. — 1000 Theile Stärke werden mit einer Mischung aus 2 Theilen concentrirter Salpetersäure und 300 Th. Wasser so gleichförmig, wie nur irgend möglich, vermischt. Die erhaltene Masse wird zuerst an der Luft getrocknet und dann so lange einer Temperatur von 100° ausgesetzt, bis sie sich vollständig im Wasser löst.

Das Dextringummi unterscheidet sich in mehreren Punkten wesentlich vom reinen (arabischen) natürlichen Gummi. Die wässerige Lösung besitzt mehr als irgend ein anderer organischer Körper das Vermögen, den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts abzulenken. Daher auch der Name. Das natürliche Gummi besitzt kein Ablenkungsvermögen. Wird eine Dextrinlösung mit Kali und etwas schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, so entsteht, ohne Spur eines Niederschlages, eine tiefblau gefärbte Flüssigkeit, welche, wenn man sie eine zeitlang stehen lässt, sich nicht verändert, woraus aber, wenn sie bis 85° erhitzt wird, sich alsbald ein rother krystallinischer Niederschlag von Kupferoxydul absetzt. In Weingeist von 30° ist das Dextringummi löslich, unlöslich aber in Weingeist von 80°.

4. Zuckerartige Körper (Corpora saccharina). Die Zuckerarten sind in Wasser und wässerigem Weingeist löslich, die wässerige Lösung schmeckt süss, gelatinirt nicht beim Erkalten, fällt nicht den Bleiessig, ist weit weniger klebend als die des Gummis, geht in Berührung mit Hefe in die weinige Gährung, d. h. der Zucker zerfällt in Kohlensäure und Weingeist, in Berührung mit faulendem Käse in Milchsäure und zuletzt in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff über, erleidet durch fortgesetztes Kochen mit verdünnter Mineralsäure eine ähnliche Veränderung wie die des Gummi's, nur in weit kürzerer Zeit. Durch Salpetersäure werden sie, mit Ausnahme des Milchzuckers, in Zuckersäure (§. 41. Anm.) und endlich in Oxalsäure verwandelt. Beim Verdunsten erstarrt die Auflösung zu mehr oder weniger deutlich krystallinischen Massen. Die Elementarbestandtheile sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, letztere in demselben Verhältnisse, worin beide Wasser bilden, doch ist der procentische Gehalt an diesen Wasserbestandtheilen nicht

bei allen Zuckerarten gleich; ausserdem sind sie noch durch eine verschiedene Krystallisationsfähigkeit, ein verschiedenes Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl und gegen Kupferoxydhydrat unterschieden.

a. Der Rohrzucker ($C^{12}H^{20}O^{10}$) findet sich vorzüglich im Zuckerrohr, daher der Name, im Ahorn, in den Wurzeln der Gattungen Beta, Daucus, Althaea u. a. Er krystallisirt mit 1 Acq. Wasser verbunden in geschobenen 4- und 6seitigen Säulen, phosphorescirt beim Reiben und Stossen, verliert durch Schmelzen und durch starkes Einkochen seiner Lösung die Krystallisirbarkeit, schmilzt bei 180° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer amorphen Masse, Gerstenzucker, erstarrt; etwas über 200° verwandelt er sich unter Abgabe von 3 Aeq. Wasser in Caramel; er löst sich leicht in Wasser und Weingeist auf, erleidet durch verdünnte Schwefelsäure dieselbe Umwandelung, wie Stärke und Gummi, geht, mit Hefe versetzt, zuerst in Fruchtzucker, darauf in Gährung über. Die wässerige Lösung lenkt die Polarisationsebene des polarisirten Lichtes nach Rechts ab. Das Ablenkungsvermögen nimmt bei fortgesetztem Kochen immer mehr ab und verschwindet endlich ganz, während der Zucker unter Aufnahme von Wasserelementen in unkrystallisirbaren Zucker übergegangen ist. Kleine Quantitäten von Kleesäure, Weinsteinsäure, Citronsäure beschleunigen diese Metamorphose ausserordentlich, aber ebenso auch die spätere Umwandelung in Krümelzucker.

Concentrirte Schwefel- und Salzsäure lösen in der Wärme den Rohrzucker leicht auf und bilden damit unter wechselseitiger Zersetzung eine schwarze undurchsichtige Masse. Salpetersäure verwandelt ihn in Zuckersäure, Oxalsäure und Kohlensäure, gleichzeitig entsteht auch Blausäure. Aetzende Kali- und Natronlauge lösen den Zucker ebenfalls leicht auf und bilden damit bitterschmeckende Verbindungen, woraus, nach genauer Neutralisirung mit Schwefelsäure, mittelst Alkohol der Zucker unverändert ausgezogen werden kann. Wird jedoch die alkalische Flüssigkeit gekocht, so erleidet der Zucker eine allmälige Zerlegung, die Flüssigkeit färbt sich und lässt braune Flocken fallen. Kalk wird vom Zuckersyrup in grosser Menge aufgenommen; an der Luft absorbirt die Auflösung Kohlensäure und es fällt kohlensaurer Kalk nieder; auch Kupferoxyd und Bleioxyd werden vom Zuckersyrup aufgelöst. Eine Auflösung von Rohrzucker mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, färbt sich intensiv blau, und kann bei Ueberschuss von Kali wiederholt aufgekocht werden, ohne dass sich Kupferoxydul ausscheidet; nach längerer Zeit findet es indess doch statt.

b. Krümelzucker, $C^{12}H^{24}O^{12}$, findet sich in vielen süssen Früchten (Weintrauben, Kirschen, Pflaumen, Feigen), im Honig, im Harn der Harnruhrkranken, bildet sich durch Behandlung von Pflanzenfaser, Stärkemehl, Gummi mit Schwefelsäure, oder aus Stärkemehl mittelst Diastas (Malzaufguss), stark verdünnter Schwefelsäure mit Oxalsäure. Der im Handel vorkommende Stärkesyrup ist ein Gemenge aus Dextringummi, Fruchtzucker und Traubenzucker.

Der reine Krümelzucker krystallisirt mit 2 Aeq. Wasser in kleinen 4seitigen Tafeln oder blumenkohlartig gruppirten Blättchen oder krümeligen Massen, daher der Name, er schmeckt weniger süss als Rohrzucker. Er schmilzt bei 100°, verliert Wasser und wird ebenfalls in Caramel verwandelt. Er löst sich in 1½ kaltem, in jedem Verhältnisse in kochendem Wasser auf, der Syrup besitzt aber nie die Consistenz des Rohrzuckersyrups. Er löst sich schwierig in kaltem, bei 25° C. in 8 Theilen Weingeist von 85%, nicht im wasserfreien Weingeist auf. Krystallisirt der Traubenzucker aus einer weingeistigen Lösung, so hält er Weingeist sehr lange zurück. Die wässerige Lösung lenkt die Polarisationsebene des polarisirten Lichtes nach Rechts ab, nur in etwas minderem Grade als Rohrzucker. Versetzt man eine Auflösung von Krümelzucker mit ein wenig aufgelöstem schwefelsauren Kupferoxyd und setzt dann Kali zu, bis Alles zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, so scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit rothes Kupferoxydul aus, sehr schnell beim Erwärmen. Mit Hefe versetzt geht der Krümelzucker unmittelbar in die weinige Gährung über.

Der zersetzenden Einwirkung der Säuren widersteht der Traubenzucker weit länger als der Rohrzucker, dagegen wird er durch freie Alkalien weit schneller verändert. Setzt man zu einer Zucker enthaltenden Flüssigkeit Aetzkalilauge bis zur stark alkalischen Reaction und erwärmt die Mischung, so nimmt sie bald eine braune Farbe an, welche durch ein Uebermaass von Salpetersäure wieder verschwindet unter Entwickelung des deutlich wahrnehmbaren Geruchs nach gebranntem Zucker. Diese Reaction ist in ihrer Gesammtheit so characteristisch, dass sie zur Erkennung dieses Zuckers in Flüssigkeiten, z. B. in Harn, benutzt werden kann. Wenn jedoch der Harn nur wenig Zucker enthält, dagegen vielleicht reich ist an anderen abnormen Gemengtheilen, so ist es zweckmässig, ihn im Wasserbade bis auf etwa den vierten bis sechsten Theil zu verdunsten, den Rückstand mit etwas kohlensaurem Bleioxyd innig zu

zerreiben, das Gemisch hierauf mit der doppelten Menge stärkstem Weingeist zu schütteln, zu filtriren, und das Filtrat von Neuem zu verdunsten. Mit dem Rückstand kann nun die eben beschriebene Probe oder auch die oben erwähnte Kupferoxydprobe angestellt werden.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der krystallisirte Krümelzucker mit schwachgelblicher Färbung auf und bildet mit derselben eine gepaarte Schwefelsäure, Zuckerschwefelsäure, deren Sättigungscapacität gleich ist der darin enthaltenen Schwefelsäure.

c. Fruchtzucker, $C^{12}H^{24}O^{12}$, also genannt wegen seines Vorkommens in sehr vielen süssen Früchten neben Krümelzucker. Ebenso kommt er auch im Honig vor, besonders in dessen flüssigbleibendem Theile, und entsteht ausserdem durch die Einwirkung der Säuren auf andere Zuckerarten, sowie durch den Einfluss anhaltender Hitze und auch der Hefe auf den Rohrzucker. Er kommt in der Süssigkeit dem Rohrzucker am nächsten, unterscheidet sich aber von diesem und allen übrigen gährungsfähigen Zuckerarten dadurch, dass seine Lösung das Licht nach links polarisirt. Bei + 80° übt sie gar keine Drehung aus und jenseits dieser Temperatur eine Drehung nach Rechts. Die wässerige Lösung geht mit Hefe unmittelbar in die weinige Gährung über. Das Kupferoxyd wird aus der alkalischen Lösung ebenso schnell als durch Krümelzucker zu Kupferoxydul reducirt.

Dampft man die mittelst Säuren bereitete Auflösung von Fruchtzucker bis zur Syrupsconsistenz ein und lässt sie dann längere Zeit hindurch stehen, so sondert sich aus derselben Krümelzucker aus. Nicht selten wandelt sich in den Fruchtsyrupen beim längeren Aufbewahren der darin aus dem Rohrzucker unter dem Einfluss der vegetabilischen Säuren entstandene Fruchtzucker in Krümelzucker um und krystallisirt heraus. Erwärmen, behufs des Wiederauflösens, beschleunigt die vollständige Umwandelung noch mehr.

d. Schleim- oder Syrupzucker = $C^{12}H^{24}O^{12}$, weil er ein Hauptbestandtheil des braunen Syrups ist. Er bildet sich bei anhaltendem Kochen einer wässerigen Lösung des Rohrzuckers, besonders in hoher Temperatur. Die Auflösung geht, mit Hefe versetzt, unmittelbar in die weinige Gährung über, verhält sich gegen den polarisirten Lichtstrahl indifferent, gegen Kupferoxydlösung aber wie die vorhergehende.

e. Milchzucker, $C^{12}H^{20}O^{10}2H^2O$ in krystallisirtem Zustande, findet sich nur in der Milch der Säugethiere und wird aus den Molken, der nach Abscheidung des Käses zurückbleibenden wässerigen Flüssigkeit, durch Abdampfen erhalten. Er krystallisirt in weissen, vierseitigen, mit vier Flächen zugespitzten Säulen von blätterigem Gefüge. Er ist sehr hart, schmeckt wenig süss, mehlig, löst sich langsam in 6 Th. kaltem und halbsoviel kochendem Wasser, nicht in Weingeist. Durch verdünnte Mineralsäuren, sowie auch durch Pflanzensäuren geht er in Krümelzucker über; mit Hefe versetzt ist er nicht unmittelbar der weinigen Gährung fähig. Gegen Kupfervitriol und Kali verhält er sich wie Krümelzucker. Die wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts ab. Durch Salpetersäure wird er in Schleimsäure ($C^6H^8O^7$), welche eine gepaarte Oxalsäure zu sein scheint, verwandelt, und zerfällt, ähnlich den übrigen Zuckerarten, nur schneller, in Berührung mit sogenannten metamorphischen Stoffen (S. 52. g). in Milchsäure und zuletzt in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas.

An diese eben beschriebenen Zuckerarten schliessen sich noch einige andere süsse Substanzen an, welche man gewöhnlich, wegen ihres süssen Geschmackes, ebenfalls Zucker nennt, welche sich aber durch die Zusammensetzung und den Mangel an Gährungsfähigkeit wesentlich von den eigentlichen Zuckerarten unterscheiden, nämlich der Mannazucker oder Mannit, der Wurzelzucker oder Glycyrrhizin und der Oelzucker oder Glycerin.

Der Mannazucker, $C^8H^{18}O^8$, ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, findet sich aber hauptsächlich in dem Safte von Fraxinus Ornus, rotundifolius und excelsior, welcher freiwillig ausfliesst und im eingetrockneten Zustande die officinelle Manna ausmacht, welche ungefähr $\frac{4}{5}$ Mannit enthält. Das Uebrige ist Rohrzucker und eine eigenthümliche gelbliche extractartige Materie, welche der eigentliche abführende Bestandtheil der Manna ist. Der Mannazucker findet sich ferner noch in dem ausgeschwitzten Safte mancher Kirsch- und Aepfelbäume, in dem Splinte verschiedener Pinusarten, besonders Pinus Larix, in vielen Schwämmen (Cantharellus esculentus, Clavellaria coralloïdes), in verschiedenen Seegräsern (Laminaria saccharina, Halydris siliquosa, Alaria esculenta, Fucus), und erzeugt sich endlich aus dem gewöhnlichen Zucker bei der sogenannten schleimigen Gährung und findet sich daher zuweilen im gegohrenen Saft der Runkelrüben, gelben Rüben, Zwiebeln und des Spargels. — Am leichtesten und reinsten erhält man ihn aus der Manna canellata, wenn man diese mit kochendem starkem Weingeist auszieht. Beim Erkalten der Auflösung sondert er sich, da er im kalten Weingeist nur sehr wenig löslich ist, in Nadeln aus, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren reinigt. Er ist in 5 Th. kaltem und sehr leicht in heissem

Wasser löslich. Die Lösung besitzt kein Ablenkungsvermögen, reducirt aber, wie der Krümelzucker, das Kupferoxyd zu Kupferoxydul. Mit verdünnten Säuren behandelt geht er nicht in Krümelzucker, mit Hefe versetzt nicht in geistige Gährung über. Salpetersäure verwandelt ihn in Wasser, Zucker- und Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure löst ihn zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche eine gepaarte Säure, Mannitschwefelsäure, enthält, deren Lösung aber beim Verdampfen sich leicht wieder in Mannit und freie Schwefelsäure zerlegt.

Wurzelzucker. $C^{16}H^{24}O^{6}$, findet sich in der Wurzel von Glycyrrhiza glabra und echinata, und wird erhalten, wenn man eine Abkochung der Wurzel mit Schwefelsäure fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit Weingeist auszieht, die Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt, filtrirt und abdampft, oder wenn der wässerige Auszug mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt, der wohlausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und der Abdampfungsrückstand wiederholt in Weingeist gelöst wird. Es ist ein hellgelbes glänzendes Pulver von ekelhaft süssem Geschmack, schmilzt bei + 200°, verbrennt in der Lichtflamme wie Harzpulver, verbindet sich mit Säuren zu unlöslichen, mit Alkalien zu löslichen Zusammensetzungen, ist nicht gährungsfähig.

Der Oelzucker ist ein secundäres Entmischungsproduct der nichtflüchtigen Fettstoffe und soll bei diesen erwähnt werden.

§. 60.

Die Gruppe der nichtflüchtigen Fettstoffe.

Die Glieder dieser Gruppe gehören, ebenso wie die Proteinstoffe, zu den in beiden organischen Reichen sehr verbreiteten Körpern; ihre Zusammensetzung ist aber viel einfacher, denn sie enthalten, ebenso wie die Kohlenhydrate, nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als Bestandtheile. Der Kohlenstoff herrscht aber in denselben bei weitem vor, und der Wasserstoff ist in weit grösserer Menge vorhanden, als der vorhandene Sauerstoff zur Wasserbildung erfordert. In dem thierischen Körper finden sie sich vorzugsweise in dem Zellgewebe, mangeln aber ausserdem in keinem Organe gänzlich; im Blumenkörper sind sie besonders reichlich enthalten in vielen Saamen, Saamenlappen, wo sie häufig die Stelle des Stärkemehles vertreten, z. B. in den Cotyledonen der Cruciferen und Synantheren, und dem den Saamen umgebenden Fleische, z. B. in den Oliven.

Die natürlich vorkommenden Fettsubstanzen sind rücksichtlich ihrer speciellen physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr mannigfaltig. Ihre allgemeinste Eigenschaft ist aber eben ihre Fettigkeit, d. h. die Eigenschaft, auf Papier einen bleibenden durchsichtigen Fleck zu machen und an Wasser nicht zu adhäriren. Ausserdem bieten sie noch, mehr oder weniger allgemein, nachstehende characteristische Eigenthümlichkeiten dar.

Bei einer dem Siedepunct des Wassers nahen Temperatur sind sie ohne Ausnahme flüssig. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Aggregationszustand je nach der Specialität und Mischung verschieden, worauf sich auch die verschiedenen Bezeichnungen Talg, Schmalz, Butter, Oel beziehen, deren man sich im gemeinen Leben zur Unterscheidung der natürlichen Fettkörper bezüglich ihres verschiedenen Cohäsionszustandes bedient. — Sie sind ohne Ausnahme leichter als Wasser, schwimmen daher auf demselben. Sie sind darin unlöslich, aber mehr oder weniger löslich in starkem Weingeist und Aether. Sie selbst lösen in der Wärme manche Stoffe, die in Wasser unlöslich sind, z. B. Schwefel, Selen, Phosphor, Schwefelkohlenstoff, organische Basen, Campher. — Sie können, ohne Zersetzung zu erleiden, nicht verflüchtigt werden. Bei ungefähr 300° C. fangen sie an zu kochen, entwikkeln Wasserdämpfe, Kohlensäure und weiterhin andere eigenthümliche Zer-

setzungsproducte. Erhitzt einem brennenden Körper genähert, werden sie entzündet und brennen dann mit stark leuchtender Flamme fort. Daher ihre Anwendung als Leuchtmaterial. Im vollkommen reinen Zustande sind sie geruch- und geschmacklos; doch ist dies mit den rohen Naturproducten selten der Fall, denn diese üben allerdings in den meisten Fällen eine deutlich wahrnehmbare Wirkung auf die Geruchs- und Geschmacksorgane aus, welche für manche Arten derselben specifisch ist, aber keinesweges dem reinen Fett, sondern fremden, schwierig trennbaren Gemengtheilen angehört. Dasselbe ist auch hinsichtlich der Färbung der Fall. Das sogenannte Raffiniren der als Leuchtmaterial benutzten Oele hat im Wesentlichen die Entfernung mancher dieser die Leuchtkraft beeinträchtigenden Einmengungen zum Zweck.

Sie sind im reinen Zustande vollkommen neutral. Ausnahmen rühren von einer bereits theilweise eingetretenen Veränderung her.

Der Einwirkung wasserhaltiger starker anorganischer Basen unterworfen, werden sie entmischt; es entstehen auf Kosten der Bestandtheile derselben saure Körper (vgl. fettölige Säuren §. 66. d), welche mit den angewandten Basen zu salzartigen Verbindungen sich vereinigen, und ausserdem, unter Incorporation von Wasserbestandtheilen, ein neutraler Körper von süssem Geschmack, welcher daher auch O e l s ü s s, Oelzucker, Glycerin, genannt worden ist. Die salzartige Verbindung wird S e i f e genannt, daher die Verseifbarkeit als eine charakteristische Eigenthümlichkeit der Fettsubstanzen bezeichnet wird, gleichwie die Gährungsfähigkeit als charakteristische Eigenthümlichkeit der Zuckerstoffe gilt.

Mit der Luft in Berührung gebracht, absorbiren die Fettsubstanzen langsam Sauerstoff und geben Kohlensäure aus; jedoch keinesweges in einer dem absorbirten Sauerstoffe entsprechenden Menge. Bei in ausserordentlicher Weise vermehrter Berührung mit der Luft kann zuweilen die Sauerstoffabsorption so rasch vor sich gehen, dass in Folge der dabei entwickelten Wärme Selbstentzündung eintritt. Die flüssigen Fettsubstanzen (Oele) zeigen hierbei noch die merkwürdige Erscheinung, dass, während gewisse Arten derselben dabei zähe und klebrig werden, andere zu einer festen, zähen aber nicht klebrigen, durchscheinenden, in dünnen Lagen durchsichtigen Masse eintrocknen. Daher die Unterscheidung in trocknende Oele (Leinöl, Wallnussöl, Hanföl, Mohnöl, Ricinusöl, Crotonöl, Tollkirschöl, Tabaköl), und nicht eintrocknende Oele (Mandelöl, Olivenöl, Rüböl), und die Anwendbarkeit der ersteren zu Firnissen.

Die trocknenden Oele lassen sich ausserdem noch dadurch von den nicht trocknenden unterscheiden, dass man das zu prüfende Oel mit rother rauchender Salpetersäure mischt, oder dass man salpeterige Säure hineinleitet. Die nicht trocknenden Oele erstarren dadurch nach kürzerer oder längerer Zeit, die trocknenden hingegen nicht. Der Körper, der sich beim Erstarren bildet, heisst E l a i d i n, verhält sich wie ein einfaches Fett und liefert beim Verseifen Oelsüss und Elaidinsäure. — Auch die Verfälschung eines nicht trocknenden Oeles, z. B. des Mandelöles, mit einem trocknenden, z. B. Mohnöl oder Nussöl, lässt sich auf diese Weise entdecken.

Die, wie oben erwähnt, mit dem Namen Talg, Schmalz, Oel bezeichneten natürlichen Fettkörper sind übrigens keine homogene Verbindungen, sondern Gemenge aus verschiedenen Fettarten, welche von einander sowohl in den speciellen physikalischen, als auch in den speciellen chemischen Eigenschaften mehr oder weniger abweichen und durch Anwendung verschiedener theils mechanischer, theils chemischer Mittel mehr oder weniger vollkommen von

einander getrennt werden können. Drei dieser verschiedenen Fettarten sind besonders sehr verbreitet und bilden die wesentlichen Gemengtheile fast aller, sowohl vegetabilischer als thierischer, Fettsubstanzen. Sie haben den Namen Stearin (von στέαρ, Talg), Margarin (von μάργαρον, Perlmutter) und Elain (von ἔλαιον, Oel) enthalten. Das Stearin waltet besonders in den Talgarten, das Margarin in den Schmalzen, das Elain in den Oelen vor. Das Elain der trocknenden Oele ist ein anderes als das der nicht trocknenden. Man hat es daher zum Unterschiede auch Olain und dieses Olin genannt. Bei der Verseifung liefern sie eigenthümliche fette Säuren, die mit entsprechenden Namen belegt worden sind. Stearin und Margarin und ebenso Stearinsäure und Margarinsäure sind, mit wenigen Ausnahmen, überall dieselben, dagegen müssen im Allgemeinen, wie schon erwähnt, zwei Arten von Elain und ebenso von Elainsäure unterschieden werden, je nach dem Ursprung aus einem trocknenden oder nicht trocknenden Oele.

Ausser den eben genannten drei besonderen Fettarten, welche mit einander in variirenden Verhältnissen vermengt, die wesentliche Grundlage der meisten natürlichen Fettkörper ausmachen, hat man noch einige andere von mehr eingeschränktem Vorkommen zu unterscheiden, z. B. das Ricinusöl, Palmöl, Cocosnussöl, die thierische Butter, welche bei der Verseifung entsprechende fette Säuren liefern, von denen einige sich wesentlich darin von der Stearin-, Margarin- und Elainsäure unterscheiden, dass sie flüchtig sind, auf Papier daher verschwindende Fettflecken veranlassen und eigenthümlich riechen. Daher die Unterscheidung der fetten Säuren in fixe und flüchtige. Dergleichen flüchtige fette Säuren liefernde Fettarten sind die Butter, der Bockstalg, der Fischthran, das Cocosnussfett, das Oel aus den Sabadillsaamen und aus dem Saamen von Croton Tiglium.

Wie mannigfaltig übrigens die sauren Producte sind, welche aus den Fettsubstanzen bei der Verseifung hervorgehen, das gleichzeitig entstehende neutrale Product ist, mit Ausnahme einer einzigen Fettart, des Wallrathfettes, immer dasselbe, nämlich das schon berührte Glycerin.

Die Entmischung der Fettsubstanzen in fette Säuren und Glycerin findet übrigens nicht bloss unter der Einwirkung basischer Metalloxyde statt, sondern auch durch Einwirkung von Mineralsäuren, besonders von Schwefelsäure, welche sich hierbei mit einem aus dem Glycerin unter Ausscheidung von Wasserelementen entstandenen organischen Oxyde, Glyceryloxyd $= C^6H^{14}O^5$, zu einer gepaarten Schwefelsäure, Glycerin-Schwefelsäure $= C^6H^{14}O^5SO^3 + SO^3$, verbindet, während die fetten Säuren frei auftreten.

Auch ohne alle Mitwirkung von organischen Basen und Säuren erleiden die natürlichen Fettsubstanzen unter gewissen äusseren Verhältnissen dieselbe Art von Entmischung. In dem Zustande nämlich, in welchem die fetten Körper aus Theilen von Pflanzen oder Thieren erhalten werden, sind sie selten oder fast nie vollkommen rein, sondern enthalten Zellgewebe, Eiweissstoff oder Schleim u. s. w. eingemengt, welche in Berührung mit Luft und Feuchtigkeit eine Art Fäulniss erleiden und dabei auf die Fette selbst wie Ferment wirken, so dass sie allmälig in fette Säuren und Glycerin zerfallen. Letzteres tritt dabei entweder rein auf oder erfährt eine weitere Zersetzung. Diese Art der Selbstentmischung der Fettsubstanzen wird das Ranzigwerden genannt. Ebenso verhält es sich, wenn die Fette der Destillation unterworfen werden. Man findet unter den Destillationsproducten dieselben Körper wie-

der, welche die respectiven fetten Säuren und Glycerin liefern, wenn sie bereits fertig gebildet in Destillirgefässen erhitzt werden. So rührt z. B. der Nase und Augen so äusserst reizende Dunst, welcher sich aus Fettsubstanzen beim Erhitzen bis zum Sieden entwickelt, vom Acrolein her, welches ein Zersetzungsproduct des Glycerins ist.

Diese so eben beschriebene unter so sehr verschiedenen Verhältnissen eintretende Zersetzungsweise der Fettsubstanzen in bestimmte fette Säuren und Glycerin hat die Ansicht hervorgerufen, dass erstere diese Verbindungen bereits fertig gebildet enthalten und somit eine eigenthümliche Art von Salzen darstellen aus fetten Säuren einerseits und einem basischen organischen Oxyd (Glyceryloxyd) andrerseits bestehend, welches bei seinem Austritt aus der Verbindung unter Aufnahme von Wasserbestandtheilen in Glycerin sich umwandelt. Man nahm früher an, dass das Glyceryloxyd $= C^3H^4O$ zusammengesetzt sei, allein die Constitution der Glycerinschwefelsäure beweist, dass es $= C^6H^{14}O^5$ sein muss und hiernach nicht die Basis der neutralen Fette sein kann. Geht man daher davon aus, dass jene Ansicht von der Constitution der Fette richtig ist, so muss man auch annehmen, dass in den Fetten mit den fetten Säuren das Oxyd eines Radicals von der Zusammensetzung, die man früher dem Glyceryl zuschrieb, enthalten, und dass 2 Aeq. von diesem Oxyd, bei seiner Trennung von den fetten Säuren, unter Wasseraufnahme sich in 1 Aeq. Glycerin umwandeln. *Berzelius* hat jenes hypothetische Radical Lipyl (von λιπος, Fett) und sein Oxyd Lipyloxyd genannt. Das Stearin, $C^{74}H^{140}O^7$, würde hiernach zusammengesetzt sein aus 1 Aeq. Stearinsäure und 2 Aeq. Lipyloxyd $= C^{68}H^{132}O^5 + 2\ C^3H^4O$, welche die Stelle der zwei Wasseräquivalente in dem Stearinsäurehydrat einnehmen.

Wie schon früher erwähnt, liefert das reine Wallrathfett (Cetin), von Physeter macrocephalus u. a., kein Glycerin, sondern ein in Wasser unlösliches, nicht weiter verseifbares krystallinisches Fett, Aethal $= C^{32}H^{68}O^2$, welches, ähnlich dem Glycerin, unter der Einwirkung der Schwefelsäure in ein basisches Oxyd, Cetyloxyd $C^{32}H^{66}O$, übergehen kann, und mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt Ceten (Wallrathaetherin), $C^{32}H^{64}$, liefert. Es wird später von diesem Körper nochmals die Rede sein.

Das Thranfett, Phocenin oder Delphinin, von Delphinus globiceps, liefert bei der Verseifung neben Glycerin eine Säure, welche man früher als Delphin- oder Phocen-Säure unterschied, von der aber *Dumas* und *Moro* nachgewiesen haben, dass sie mit der Baldriansäure identisch ist.

Anhangsweise sind noch die nicht verseifbaren Fette zu erwähnen, welche sich zu den verseifbaren Fetten verhalten, wie die nicht gährungsfähigen Zuckerarten zu den gährungsfähigen, nämlich, ausser dem bereits erwähnten Aethal, das Gallenfett oder Cholesterin ($C^{37}H^6O^4$), das Ambrafett oder Ambrein ($C^{33}H^{64}O$), und das Bibergeilfett oder Castorin. Sie werden durch Salpetersäure in gepaarte Stickstoffsäuren verwandelt.

Ausserdem reihen sich an die nicht flüchtigen Fettstoffe die Wachsarten an, welche fast ausschliesslich Pflanzenerzeugnisse sind und unter verschiedenen Namen im Handel vorkommen. Das chinesische oder japanische Wachs stammt von Rhus succedaneum, das Palmwachs von Ceroxylon andicola, das Myricawachs von Myrica cerifera ab. Das Acubawachs kommt wahrscheinlich von Myristica acuba und das Bicuhybawachs von M. bicuhyba. Die Rinde des Zuckerrohres enthält eine grosse Menge Wachs, welches unter dem Namen Cerosin bekannt ist. Das aus den Zellen der Bienen gewonnene Bienenwachs, welchem vorzugsweise der Name Wachs gegeben wird, findet sich gewiss in den Pflanzenstoffen schon fertig gebildet vor, welche den Bienen zur Nahrung dienen, doch haben auch neuere Versuche ausser Zweifel gesetzt, dass die grössere Menge des Wachses, welches

bei den Bienen zwischen den Bauchringen ausschwitzt, ein Umsetzungsproduct des von den Bienen genossenen Zuckers ist.

Die Bestandtheile der Wachsarten sind, abgesehen von fremden Einmengungen, ebenfalls ausschliesslich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; die beiden ersten sind, wie bei den bereits abgehandelten Fettsubstanzen, bei weitem vorherrschend und zu gleichen Aequivalenten in allen enthalten, nur rücksichtlich des Sauerstoffgehalts zeigen sich mehr oder weniger bedeutende Abweichungen. Sie schmelzen unter dem Siedepunkte des Wassers, sind aber nicht unverändert destillirbar, sondern werden zersetzt. Das ehemals officinelle sogenannte Wachsöl (Oleum Cerae) wurde durch trockene Destillation von Bienenwachs und mehrmalige Cohobation des anfangs butterartigen, grösstentheils aus Margarinsäure und Paraffin bestehenden, Destillats enthalten. Die Margarinsäure ist in Folge der wiederholten Erhitzungen zum Theil in einen flüssigen Kohlenwasserstoff, aus Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten bestehend, übergegangen, daher das cohobirte Destillat bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt. Acrolein und Fettsäure werden dabei nicht gebildet.

In Wasser, kaltem Aether und Weingeist sind die Wachsarten, mit wenigen Ausnahmen, unlöslich, aber mehr oder weniger leicht löslich in siedendem Aether und Weingeist. Durch Kochen mit alkalischen Laugen werden sie mehr oder weniger leicht verseift, ohne gleichzeitige Bildung von Glycerin; am leichtesten verseift das japanische Wachs, welches überhaupt einer fetten Säure sich sehr ähnlich verhält und durch Erhitzen mit einem Gemeng aus Kalihydrat und Aetzkalk unter Entwickelung von Wasserstoffgas in eine solche (Sinesinsäure) verwandelt wird. Bienenwachs verwandelt sich unter solchen Verhältnissen in Stearinsäure und gasförmigen Wasserstoff. — Durch Behandlung mit Salpetersäure wird das Wachs endlich in Bernsteinsäure verwandelt, wobei zunächst dieselben Uebergangsproducte wie bei ähnlicher Behandlung der Stearinsäure entstehen, nämlich Pimelinsäure, Adipinsäure und Lipinsäure.

Die natürlichen Wachsarten sind übrigens keine homogenen Substanzen, sondern ebenfalls Gemenge aus verschiedenen, aber meistens isomeren Wachsarten, welche zunächst durch ihre verschiedene Löslichkeit in Weingeist unterschieden sind. So enthält das Bienenwachs einen in heissem Weingeist verhältnissmässig leicht löslichen (Cerin $= C^{10}H^{20}O$) und einen schwer löslichen (Myricin $= C^{20}H^{40}O$) Gemengtheil und ausserdem noch einen dritten in kaltem Weingeist leicht löslichen (Cerain), die Zusammensetzung des chinesischen und Palmwachses wird durch die Form $C^{36}H^{36}O^2$, die des Myricawachses durch $C^{36}H^{36}O^5$, die des Cerosins durch $C^{48}H^{48}O^2$ ausgedrückt.

§. 61.

Die Gruppe der flüchtigen Fettstoffe.

Die flüchtigen Fettstoffe unterscheiden sich von den nicht flüchtigen zunächst dadurch, dass sie auf Papier einen allmälig wieder verschwindenden Fettfleck veranlassen, auch die Finger nicht schlüpfrig, sondern rauh machen. Sie sind im Pflanzenreiche sehr verbreitet, und gehören, was die natürlich vorkommenden anbetrifft, fast ausschliesslich demselben an. Das im Mineralreiche vorkommende Steinöl stammt ursprünglich ebenfalls von Pflanzen her, denn es ist höchst wahrscheinlich ein Entmischungsproduct von untergegangenen Vegetabilien durch Feuer, gleichwie auch viele den natürlichen flüchtigen Fettstoffen ähnliche Körper unter den Producten der trockenen Destillation nicht flüchtiger organischer Substanzen sich vorfinden.

Die natürlichen flüchtigen Fettstoffe finden sich in den Vegetabilien bald durch die ganze Pflanze verbreitet, bald nur in einzelnen Theilen derselben, besonders den starkriechenden. In manchen Pflanzen kommen zuweilen in verschiedenen Theilen derselben verschiedene flüchtige Oele vor, wie z. B. in der Arnicapflanze, im Orangenbaum. Gewöhnlich werden sie durch Destillation der ölhaltenden Pflanzensubstanzen mit Wasser gewonnen, indem man diese zu diesem Zwecke mit dem acht- bis zehnfachen Gewichte Wasser übergiesst, damit eine zeitlang maceriren lässt und dann $\frac{2}{3}$ des Wassers abdestillirt. Das flüchtige Oel, obwohl weit minder flüchtig als Wasser, verdampft inmitten

der Wasserdämpfe, sammelt sich gleichzeitig mit dem Wasser in der Vorlage und schwimmt auf diesem oder sinkt darin unter, je nachdem es specifisch leichter oder schwerer ist. Immer bleibt aber doch ein Theil des Oels in dem Wasser gelöst, daher man auch bei gewissen ölarmen Substanzen, oder bei Bereitung von ätherischen Oelen im Grossen die Cohobation anwendet. Man giesst nämlich das bereits mit ätherischem Oele angeschwängerte Wasser auf eine neue Portion des Vegetabils und destillirt von Neuem. Man gewinnt nun von dieser Portion eine grössere Menge Oel als von der erstern, weil das Wasser, mit welchem es gemengt übergeht, weniger davon zurückbehält. Bei sehr ölarmen Substanzen ist es zuweilen nöthig, diese Operation 2 — 3 Mal zu wiederholen, bevor eine Absonderung von Oel wahrgenommen werden kann. Ist das Oel sehr schwer verflüchtigbar, so setzt man dem Wasser Kochsalz zu, um dadurch den Siedepunkt und somit die Tension des Oels zu erhöhen. — Das also gewonnene Oel ist nicht immer Educt, zuweilen ist es auch Product aus der Einwirkung des Wassers auf gewisse in dem angewandten Material enthaltene Stoffe, welche sonst nichts mit flüchtigen Oelen gemein haben, z. B. das aetherische Mandelöl.

Manche Oele werden auch auf ganz einfachem mechanischem Wege durch Reiben und Auspressen der respectiven Pflanzentheile gewonnen (Citronöl).

Frisch bereitet erscheinen zwar die meisten Oele mehr oder weniger gelblich gefärbt, sind aber im reinsten Zustande meistens vollkommen farblos, doch besitzen einige eine eigenthümliche wesentliche Farbe, wie z. B. das Chamillen- und das Schafgarbenöl, welche schön blau gefärbt sind. An der Luft färben sie sich allmälig in Folge einer Veränderung, welche sie durch Absorption von Sauerstoff erleiden, wodurch sie auch dickflüssiger werden (verharzen) und an angenehmem Geruche verlieren. Sie haben sämmtlich einen ausgezeichneten Geruch, übereinstimmend mit dem der Vegetabilien, von denen sie abstammen, und einen aromatisch-scharfen, brennenden Geschmack. Sie sind im Wasser wenig löslich, dagegen ohne Ausnahme leicht löslich in starkem Weingeist und Aether, ebenso in stärkster Essigsäure und fetten Oelen. Sie selbst nehmen Schwefel und Phosphor und überhaupt die meisten Körper, welche auch von den fetten Oelen gelöst werden, auf. Jod bringt mit manchen eine Verpuffung hervor, daher derartige Mischungen vorsichtig, durch Eintragen des Jodes in das Oel oder die ölhaltige Mischung, aber nicht umgekehrt geschehen darf. Sie sind schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht entzündlich und brennen mit stark russender Flamme; einige entzünden sich beim Mischen mit rauchender Salpetersäure oder mit einer Mischung aus dieser und concentrirter Schwefelsäure. Sie sind reich an Kohlenstoff und Wasserstoff, viele bestehen allein daraus; andere sind gleichzeitig sauerstoffhaltig, einige wenige schwefelhaltig. Die ersteren sind ohne Ausnahme leichter als Wasser, die übrigen häufig schwerer.

Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder fest, in höherer Temperatur sämmtlich flüssig, in noch höherer (130—200°) kommen sie ins Sieden und verdampfen unverändert, wenn die Luft nicht Zutritt hat, gegenfalls findet eine sehr rasche Sauerstoffabsorption statt, es tritt eine partielle Oxydation ein, das Oel färbt sich dunkler, und die Oxydation kann leicht bis zur Selbstentzündung sich steigern. — Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen flüchtigen Fettstoffe werden ätherische Oele (Essenzen), die starren dagegen Campher genannt.

Die natürlichen flüchtigen Fettstoffe sind selten homogene Substanzen, sondern, wie die natürlichen nicht flüchtigen Fette, meistens Gemenge aus verschiedenen flüchtigen Oelen, welche in ihren physikalischen und chemischen Eigenthümlichkeiten und eben so auch in ihrer Zusammensetzung, letzteres aber nicht immer, wesentlich von einander abweichen. Manche bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, flüchtige Fettstoffe trennen sich in niederer Temperatur in einen erstarrenden (Stearopten) und einen flüssigbleibenden (Eläopten) Theil. Die meisten flüchtigen Fettstoffe sind neutral, einige sauer (aetherischölige Säuren), wenige alkalisch; diese letzteren sind stickstoffhaltig. Manche lassen sich durch Behandlung mit kräftig oxydirenden Mitteln (Chromsäure, Salpetersäure) in Säuren verwandeln (Terpentinsäure, Anissäure).

Ihrer Zusammensetzung nach lassen sich die flüchtigen Fettstoffe, mit Ausnahme der pyrogenen, welche für sich eine besondere Abtheilung bilden, eintheilen in sauerstofffreie, sauerstoffhaltige und in schwefelhaltige.

a) Die sauerstofffreien flüchtigen Fettstoffe sind mit Ausnahme des erstarrenden Theils des Rosenöls, welcher an und für sich geruchlos ist und in seiner Zusammensetzung dem ölbildenden Gase entspricht, flüssig und von gleicher procentischer Zusammensetzung; sie enthalten nämlich in 100 Theilen auf 88,26 Kohlenstoff 11,74 Wasserstoff, was in Aequivalenten ausgedrückt mit der empirischen Formel C^5H^8 übereinstimmt. Die rationelle Formel entspricht aber bei einigen dem Doppelten, bei anderen dem Dreifachen, bei noch anderen dem Vierfachen von diesem Quantum. Sie sind ohne Ausnahme leichter als Wasser. Längere Zeit damit in Berührung setzen sie nicht selten einen krystallinischen Körper ab, welcher seiner Zusammensetzung nach wie ein Hydrat des Oels sich verhält, durch allmäliche Incorporation von Wasser entstanden zu sein scheint und in Wasser weit löslicher ist als das Oel, woraus es sich gebildet. Wiederholte Cohobation mit Wasser scheint überhaupt diese Hydratbildung sehr zu begünstigen. Das Terpentinölhydrat ist gleich der Formel $C^{20}H^{32} + 6H^2O$ zusammengesetzt.

Sie absorbiren trockenes Chlorwasserstoffgas und verbinden sich damit in bestimmten Verhältnissen theils zu krystallisirbaren (*Kind's* künstlicher Campher), theils zu flüssig bleibenden Verbindungen, worin auf 1 Aeq. Chlorwasserstoff (H^2Cl^2), je nach der Specialität des Oels, bald $C^{10}H^{16}$, bald $C^{15}H^{24}$, bald $C^{20}H^{32}$ enthalten ist, und woraus durch Destillation mit Aetzkalk die respectiven Kohlenwasserstoffe abgesondert erhalten werden können. — Es gehören zu den sauerstofffreien aetherischen Oelen besonders die Oele der Coniferen, Aurantiaceen und Piperaceen, also das Terpentinöl, Wachholder-, Sadebaum-, Copaiva-, Citronen-, Aepfelsinen-, Pommeranzenschalen-, Cubeben und Pfefferöl, ferner der neutrale Theil des Baldrian- und Nelkenöls. Das Bergamottöl ist sauerstoffhaltig. Man hat diese Oele mit dem Collectivnamen Camphene bezeichnet.

b) Die sauerstoffhaltigen flüchtigen Fettstoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur entweder flüssig oder fest (Campher).

Die *flüssigen sauerstoffhaltigen Oele* sind, was die quantitative Zusammensetzung und das chemische Verhalten anlangt, weit mannigfaltiger als die sauerstofffreien. Die rohen Oele sind meistentheils Gemenge, entweder aus einem sauerstofffreien Oele, welches in der quantitativen Zusammensetzung mit den Vorhergehenden übereinstimmt, und einem sauerstoffhaltigen (Baldrianöl, Nelkenöl, Kümmelöl, Gaulteriaöl), oder aus einem in niederer Tem-

peratur erstarrenden (Stearopten) und einem nicht erstarrenden (Eläopten) Oele, welche am häufigsten beide sauerstoffhaltig sind (Anisöl, Fenchelöl, Pfeffermünzöl). Bezüglich ihres chemischen Verhaltens sind sie entweder neutral und durch Zutritt der Luft nicht säurungsfähig (Lavendelöl, Cajeputöl, Pfeffermünz- und Krausemünzöl, Neroliöl, Bergamottöl, Rosenöl), oder neutral, aber bei Luftzutritt allmälig in eine ätherisch-ölige Säure übergehend (Römisch-Kümmelöl, Zimmetöl, Bittermandelöl), oder ursprünglich sauer, also den ätherisch-öligen Säuren unmittelbar angehörend (Nelkensäure, Baldriansäure, Spiräasäure), oder endlich basisch (Coniin, Nicotin), also den organischen Basen beizuzählen, dann stickstoffhaltig. Eine ganz eigenthümliche Zusammensetzung bietet das sauerstoffhaltige Gaulteriaöl dar, welches seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach mit dem salicylsauren (spirrylsauren) Methyloxyd identisch ist, sich daher auch in diese beide Bestandtheile zerlegen und daraus zusammensetzen lässt, und sich ausserdem auch gegen Basen wie eine (gepaarte) Säure (Gaulteriasäure) verhält*).

Die Campher sind weisse, fettig anzufühlende, durchscheinende oder durchsichtige, krystallinische, feste Körper, schmelzbar, flüchtig, in Wasser sehr wenig löslich, löslich in Aether, Weingeist, flüchtigen und fetten Oelen, gewöhnlich von starkem Geruch und Geschmack. Sie kommen entweder in Vegetabilien rein vor, oder finden sich in den daraus gewonnenen aetherischen Oelen aufgelöst, und scheiden sich bei längerem Stehen derselben in niederer Temperatur als Stearopten daraus ab. Unter den Camphern der ersten Art nimmt der japanische Campher oder der Gampher im engeren Sinne, d. h. der Körper von dem der Gattungsname hervorgenommen, bei weitem die erste Stelle ein, einerseits wegen seiner Häufigkeit des Vorkommens und seiner

---

*) Die im Handel vorkommenden aetherischen Oele sind häufig verfälscht, und zwar entweder mit einem fetten Oel, oder mit Weingeist, oder endlich mit einem wohlfeileren ätherischen Oele.

Einen Zusatz von fetten Oelen entdeckt man leicht, wenn man eine Probe von dem fraglichen Oele auf Papier erwärmt, wo dann ein Fettfleck zurückbleibt. Man kann auch das fragliche Oel mit seinem gleichen Gewicht Weingeist von 0,832 vermischen, der es vollkommen auflöst, wenn es rein ist, nicht aber wenn fettes Oel vorhanden, ausgenommen jedoch Ricinusöl, welches in solchem Weingeist ebenfalls löslich, allein sicher durch den Fettfleck erkannt wird.

Die Verfälschung durch Weingeist lässt sich auf verschiedene Weise ermitteln: a) man schüttelt das Oel in einem engen Probircylinder mit Wasser, oder besser mit Kochsalzlösung. Ist nun die Menge des Weingeistes nicht unbeträchtlich, so erhält das Wasser ein milchigtes Ansehen, und das Volum des Oeles nimmt ab. b) Das Oel wird in eine graduirte Röhre gegossen, das Volum bestimmt, und dann ein Stück geschmolzenes Chlorcalcium hineingelegt. Ist das Oel rein, so verändert es sich nicht, enthält es nur wenig Alkohol, so schwillt das Chlorcalcium an der Oberfläche auf, enthält es mehr, so zerfliesst es zuletzt darin, man bringt dann noch ein Stück hinein und vergleicht darauf das Volum des übriggebliebenen Oels mit dem, welches zur Prüfung eingemessen worden war. Sollte übrigens die zweite Portion Chlorcalcium durch den ausgezogenen Alkohol nicht flüssig geworden sein, so hat man nur nöthig einige Tropfen Wasser hinzuzusetzen, um ein Liquidum mit horizontaler Fläche unter dem Oele zu erhalten. c) Man vermischt einige Tropfen von dem flüssigen Oele, welches geprüft werden soll, mit einem klaren Oele und schüttelt sie. War das Oel rein, so entsteht ein klares Gemisch, enthielt es Weingeist, so wird es trübe.

Die Entdeckung der Verfälschung eines theuern ätherischen Oels mit einem wohlfeileren, z. B. Terpentinöl, ist minder leicht; man kann nur den Geruch als Kriterium benutzen, und auch dieser kann zuweilen täuschen, in so fern als manche Oele, wenn sie längere Zeit in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt wurden, einen terpentinähnlichen Geruch erlangen, auch wenn sie ursprünglich rein waren.

Anwendung, andererseits wegen des genauen Studiums, dem sein chemisches Verhalten bereits unterworfen ist.

Der japanische Campher ist ein Erzeugniss mehrerer zur Gattung Laurus gehöriger Bäume; in grösster Menge liefert ihn Laurus Camphora. Er findet sich darin in der ganzen Masse des Holzes vertheilt, häufig in grösseren Massen abgesondert. Ein einziger Baum liefert zuweilen 12 bis 24 Pfund. Das Holz wird in Sücken zersägt und in einem eisernen Kessel mit einem irdenen Helm, in welchem sich Reisser und Stroh befinden, mit Wasser destillirt; an diese setzt sich der Campher an. Dieser rohe Campher wird mit etwas Kalk oder Kreide und Kohle in flachen gläsernen Kolben sublimirt und bildet dann eine in kleineren Stücken leicht zu zerbröckelnde farblose, helldurchsichtige Masse, welche nur etwas leichter als Wasser ist, bei 178° schmilzt, bei 204° siedet und sich, ohne Zersetzung zu erleiden, vollständig in Dampf verwandelt, dessen specifisches Gewicht unter dem normalen Verhältnisse 5,317 ist. Im Uebrigen besitzt derselbe die oben bemerkten Eigenthümlichkeiten des Genus Campher. Aus dem Verhalten des Camphers gegen Chlorwasserstoff geht hervor, dass seine Zusammensetzung der rationellen Formel $C^{20}H^{32}O^{2}$ entspricht, welche 4 Vol. Dampf repräsentirt. Durch concentrirte Salpetersäure wird der Campher in der Kälte ohne Veränderung aufgenommen; damit erhitzt, wird er aber verändert und zu Camphersäure, $C^{10}H^{14}O^{3}$, oxydirt, welche sowohl im hydratischen, d. h. mit 1 Aeq. Wasser verbunden, als auch im wasserleeren Zustande gewonnen werden kann, in beiden Zuständen aber merkwürdige Verschiedenheiten darbietet. Wiederholt über wasserleere Phosphorsäure destillirt, verliert der Campher allen Sauerstoff gleichzeitig mit einer entsprechenden Menge Wasserstoff und wird in einen flüssigen Kohlenwasserstoff, $C^{29}H^{23}$, verwandelt, welchen *Dumas* Camphogen *Mitscherlich* Cymen (weil er im Römisch-Kümmelöl fertig gebildet enthalten ist) nennen. — Identisch mit dem japanischen Campher ist der Campher, welcher sich zuweilen aus mehreren von lippenblüthigen Pflanzen (Lavendel, Salvei, Rosmarin, Majoran) abstammenden aetherischen Oelen absondert. Verschieden ist dagegen der Pfeffermünzcampher, $C^{20}H^{40}O^{2}$, woraus ebenfalls mittelst Phosphorsäure ein eigener Kohlenwasserstoff, Menthen $= C^{20}H^{36}$, abgesondert werden kann.

Von dem japanischen Campher in der Zusammensetzung ebenfalls verschieden ist der sogenannte Borneo- oder Sumatracampher, welcher von Dryobalanops Camphora abstammt, und im Handel in kleinen Stücken, die aus weissen, durchsichtigen, zerreiblichen Krystallen bestehen, vorkommt, im Geruch, Verhalten gegen die Lösungsmittel dem gewöhnlichen (japanischen) Campher ähnlich ist, aber erst bei 198° schmilzt und bei 212° kocht. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{20}H^{36}O^{2}$. Durch Behandlung mit wasserleerer Phosphorsäure geht er in Borneen, $C^{20}H^{32}$, einen mit den sauerstofffreien aetherischen Oelen der Coniferen und Aurantiaceen isomerischen Kohlenwasserstoff über. Durch Kochen mit mässig starker Salpetersäure wird er in Wasser und gewöhnlichen Campher verwandelt. Der flüssige Borneocampher oder das sogenannte Campheröl von Sumatra fliesst aus den Einschnitten junger Bäume von Dryobalanops Camphora aus und ist in seiner Zusammensetzung dem Borneen vollkommen entsprechend, so dass es sehr wahrscheinlich ist, dass der feste Campher aus ihm durch Incorporation von Wasserbestandtheilen sich erzeugt. — Das sich aus dem Anis-, Fenchel- und Sternanisöl in der Kälte absondernde Stearopten, Aniscampher, ist ein und derselbe Körper, dessen Zusammensetzung der Formel $C^{20}H^{24}O^{2}$ entspricht.

An diese verschiedenen Campherarten schliessen sich noch an: der Alantcampher oder Helenin aus der Wurzel von Inula Helenium, der Asarcampher oder Asarin aus der Wurzel von Asarum europaeum, der Tabakscampher oder Nicotianin aus den Blättern von Nicotiana Tabacum, der Anemonencampher oder Anemonin, im Kraute von Anemone Pulsatilla u. a., das Coumarin in den Tonkabohnen und in Asperula odorata, endlich der in medicinischer Beziehung höchst wichtige Cantharidencampher oder Cantharidin, dem die Canthariden ihre blasenziehende Wirkung verdanken und dessen Zusammensetzung nach *Regnault* der Formel $C^{10}H^{12}O^{4}$ entspricht. Man stellt ihn folgendermassen dar:

Man zieht die Insecten mit Wasser aus, verdampft zur Trockene und behandelt den Rückstand mit heissem Alkohol. Diese Lösung wird ebenfalls verdampft, der Rückstand mit Aether extrahirt, der beim freiwilligen Verdampfen das Cantharidin in glimmerartigen Blättchen niederfallen lässt, welche man durch Waschen mit kaltem Weingeist von einer noch anhängenden gelben Materie befreit. Es ist aber unlöslich in Wasser, in Verbindung mit der gelben Materie wird es aber gelöst. Es ist leicht löslich in heissem Weingeist und krystallisirt daraus beim Erkalten. Aether und fette Oele nehmen es ebenfalls leicht auf. Von Essig- und Salzsäure wird es nicht gelöst. Es schmilzt beim Erhitzen und ist in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig.

c. Schwefelhaltige aetherische Oele. Die meisten Cruciferen, besonders aber deren Saamen und die meisten Alliumarten eben so die weiblichen Hopfenblüthen liefern bei der Destillation mit Wasser ein schwefelhaltiges aetherisches Oel von höchst durchdringendem Geruch und beissendem Geschmack, welches in Wasser untersinkt und die Augen zu Thränen reizt. Das Hopfenöl ist leichter als Wasser.

Das Oel aus dem Senfsaamen und aus den zerstampften Zwiebeln von Allium sativum sind unlängst Gegenstände ausführlicher Untersuchungen Seiten der Herren *Will* und *Wertheim* gewesen, aus denen die interessante Thatsache hervorgegangen ist, dass beide Oele ein gemeinschaftliches Radical, Allyl = C^6H^{10}, enthalten, welches im Senfoel mit Schwefelcyan (Rhodan), im Knoblauchöl mit Schwefel verbunden ist. Das Senfoel ist demnach $C^6H^{10} + C^2N^2S^2$, das Knoblauchöl $C^6H^{10} + S$. Andere schwefelhaltige Oele sind nach den Untersuchungen von *F. Pless* Gemenge aus beiden, wie z. B. das Oel von Thlaspi arvense, Alliaria officinalis, Raphanus Raphanistrum, Sisymbrium officinale u. m. a. Durch Behandlung des Senföls mit Natronhydrat wird letzteres in Rhodannatrium und ersteres in Allyloxyd verwandelt, welches ebenfalls ein ölartiger Körper von eigenthümlichem, unangenehmem Geruche ist. Durch Behandlung des Knoblauchöls mit salpetersaurem Silberoxyd bildet sich neben Fällung von Schwefelsilber eine krystallisirbare Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd, woraus ebenfalls Allyloxyd isolirt werden kann. Wird das Senföl anstatt mit Natronhydrat mit Einfach-Schwefelkalium behandelt, so geht letzteres in Rhodankalium, ersteres in Knoblauchöl (Allylsulfür) über. Wendet man bei dieser Operation, statt Einfach-Schwefelkalium, eine höhere Schwefelungsstufe an, so erhält man ein Sublimat von nadelförmigen Krystallen, welche den intensivsten Geruch nach Asa foedita besitzen. (Ann. d. Ch. u. Pharm. LV. 300).

d. Endlich bilden die pyrogenen flüchtigen Fettstoffe oder sogenannten Brandöle die vierte Untergruppe der hierher gehörigen Körper. Sie sind Producte der durch Erhitzung bei Ausschluss der Luft bewirkten Entmischung nicht flüchtiger organischer Stoffe (vgl. II. Hauptabschnitt §. **119**). Sie sind theils flüssig, theils fest; theils sauerstoffhaltig, theils sauerstofffrei; theils neutral, theils sauer, theils alkalisch; die letzteren sind stickstoffhaltig und sollen bei den organischen Basen näher erwähnt werden.

Die rohen Brandöle sind, wie auch a. a. O. angegeben, sehr gemengte Producte von mehr oder weniger dicklicher Consistenz, brauner Farbe, höchst unangenehmem Geruch und alkalischer oder saurer Reaction, je nachdem das Material reich oder arm an Stickstoff war. Die Ursache der alkalischen Reaction ist vorzugsweise beigemengtes reines oder gepaartes Ammoniak, die der sauren beigemengte Essigsäure. Man nennt die rohen Brandöle gewöhnlich Theer.

Einige solcher Theere werden in der Medicin, besonders in der Veterinärpraxis, angewandt und in Apotheken vorräthig gehalten, z. B.:

das sogenannte Ziegelöl (Oleum Laterum) oder Philosophenöl (Ol. Philosophorum) durch Destillation nicht flüchtiger fetter Oele erhalten, indem man damit Ziegelmehl tränkt und das Gemisch der Destillation unterwirft. Es ist ein braunes, etwas dickflüssiges, stinkendes Oel von saurer Reaction, enthält als eigenthümliche Gemengtheile Oelsäure, Margarinsäure, Fettsäure und Acroleïn und ausserdem kleine Mengen von den gewöhnlichen Producten der trockenen Destillation stickstofffreier organischer Körper.

Der Thiertheer oder das sogenannte stinkende Thieröl (Ol. animale s. Cornu Cervi foetidum), durch trockene Destillation des Hirschhorns und anderer thierischer Substanzen, als Knochen, Fleisch, Blut u. dgl. gewonnen. Es ist eine sehr brandharzreiche, daher dickflüssige, braunschwarze Flüssigkeit von höchst unangenehmen Geruche und stark alkalischer Reaction.

Der Braunkohlentheer (Ol. empyreumaticum Ligni fossilis), ein schwarzbraunes dickes Oel von eigenthümlichem brenzlichen Geruch und schwach alkalischer Reaction, welches durch trockene Destillation der Braunkohlen gewonnen wird.

Der Holztheer (Oleum ligni empyreumaticum, Pix liquida fusca Ph. Wuertb., Resina empyreumatica liquida Ph. Bor. Ed. VI.) wird aus dem Holze der verschiedenen Pinus-Arten

gewonnen, hat eine rothbraune Farbe, die, je nachdem er frisch oder schon älter ist, heller oder dunkler sich darstellt, einen brenzlichen bitterlichen Geschmack und einen brenzlichen Geruch, reagirt auf feuchtes Lacmuspapier sauer, doch macht sich die Säure im Geruch und Geschmack nicht besonders bemerklich. Von Aether und starkem Weingeist wird er beinah vollständig mit rothbrauner Farbe aufgelöst. Mit fetten Oelen mischt er sich leicht und fast ohne allen Rückstand. Mit warmem Seifenbrei gemischt, kolirt und bis zum Erkalten gerührt giebt er eine gleichförmige, salbenartige Masse von röthlicher brauner Farbe, welche sich einreiben lässt, ohne einen harzigen Rückstand auf der Haut zurückzulassen, wodurch sich der Fichtentheer besonders vom Buchenholztheer (Pix liquida nigra Ph.W.) unterscheidet, welcher keine homogene Masse liefert, die beim Einreiben auf der Haut einen beträchtlichen schwarzen Rückstand hinterlässt.

Bei der Rectification zerfallen die Theere zunächst in Brandharze, welche in dem Destillationsgefässe zurückbleiben, und in aetherische Brandöle, welche überdestilliren. Diese sind farblos oder wenig bräunlich gefärbt, dünnflüssig, von minder unangenehmem Geruche als die Theere, leicht entzündlich, absorbiren bei Luftzutritt mehr oder weniger rasch Sauerstoff, und färben sich gelb, braun, endlich wohl auch schwarz. Sie sind ebenfalls mehr oder weniger gemengte Producte.

Derartige gemengte aetherische Brandöle sind z. B.:

Das Bernsteinöl, Oleum succini rectificatum, welches durch Rectificatoindes bei der trockenen Destillation des Bernsteins gewonnenen Bernsteintheers (Ol. Succini crudum) erhalten wird. Es ist farblos oder blassgelblich und besitzt ein spec. Gewicht = 0,80.

Das Steinkohlentheeröl (Oleum Litanthracis aethereum) wird durch Destillation des Steinkohlentheers mit Wasser erhalten; es ist blassgelb, wird aber an der Luft allmälig braunroth, von widrigem Geruch, sehr flüchtig, reagirt alkalisch, ist ein gutes Lösungsmittel für Harze und Cautschuck, besitzt ein spec. Gewicht von ungefähr 0,93.

Das aetherische Thieröl (Oleum animale aethereum s. Dippelii). Es wird durch Destillation des Thiertheeres und Rectification des Destillats mit Wasser, welche Rectification so oft wiederholt wird, bis das Oel farblos übergeht, erhalten; es ist farblos, nimmt aber in Berührung mit der Luft eine gelbliche Farbe an, was von dem Gehalt an Anilin herrührt, daher es nach der Rectification mit etwas Phosphorsäure farblos bleibt. Es ist sehr dünnflüssig, stark und widerlich riechend, löst sich leicht in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, reagirt, wenn es nicht mit Phosphorsäure rectificirt worden, alkalisch.

Das rectificirte Steinöl (Ol. Petrae rectificatum) gehört ohne Zweifel auch hierher; der Bergtheer oder flüssige Asphalt ist der entsprechende Theer und der feste Asphalt das entsprechende Brandharz. Das rohe Oel quillt an mehreren Orten der Erde von selbst hervor, besonders in Persien bei Baku, in Ava bei Rangoon, in Italien bei Amiano, in der Nähe von Tegernsee bei München u. a. O. Das Steinöl von Baku ist nur wenig gefärbt, besizt ein spec. Gewicht zwischen 0,812 und 0,835 und siedet bei 121 bis 140°. Unterwirft man es einer fractionirten Destillation, so gewinnt man farblose Destillate von verschiedenen spec. Gewichten und verschiedenen Siedpunkten, woraus hervorgeht, dass es ein Gemeng von verschiedenen Oelen sein müsse, deren vollständige Trennung jedoch noch nicht geglückt ist. Das rectificirte Steinöl wird weder von concentrirter Schwefelsäure noch von gewöhnlicher Salpetersäure angegriffen und ist auch ohne Wirkung auf Kalium, woraus folgt, dass es sauerstofffrei ist. Die Flüssigkeit, welche den niedrigsten Siedpunkt hat, nämlich zwischen 95 und 105° enthält auf 1 Aeq. Wasserstoff noch 1 Aeq. Kohlenstoff. Das gewöhnliche (nicht rectificirte) Steinöhl enthält Brandharz gelöst, ist von röthlich-gelber schillernder Farbe, besitzt ein spec. Gewicht = 0,836. Manche Arten von Steinöl, besonders das ostindische, sind sehr reich an Paraffin.

Durch eine sorgfältig geleitete fractionirte Destillation der aetherischen Brandöle, starke Abkühlung der Destillate oder successive Behandlung mit Alkalien und Säuren ist es gelungen, aus verschiedenen derselben verschiedene homogene Producte abzuscheiden, von denen mehrere in neuerer Zeit Gegenstände ausführlicher Untersuchungen gewesen sind, nur eins aber in solcher reinen Form in arzneiliche Anwendung gekommen ist, nämlich das Creosot (vgl. II. Hauptabschnitt §. 647). Anderweitige derartige pyrogene flüchtige Fett-

stoffe, welche, eben so wie Creosot, Gemengtheile der meisten Theere und gemengten Brandöle ausmachen, sind unter andern noch:

Paraffin, CH^2, eine feste, weisse, krystallinische, fettglänzende, geschmack- und geruchlose Masse, schmilzt bei 43,7°, bildet in höherer Temperatur weisse Dämpfe und lässt sich unzersetzt sublimiren, ist entzündlich, verbrennt mit weisser heller Flamme, ohne Russ, wird weder von Säuren, noch von Alkalien, noch von irgend einem anderen Körper zersetzt, löst sich in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, lässt sich mit Schwefel, Phosphor, Wachs und Harz zusammenschmelzen.

Naphtalin, $C^{20}H^{16}$, in weissen, silberglänzenden Blättchen, oder langen durchscheinenden Nadeln krystallisirt, von brennendem, aromatischen Geschmack und Geruch, schwerer als Wasser, schmilzt bei 79—85°, siedet bei 210°, destillirt mit Wasserdämpfen gemengt sehr leicht über, ist entzündlich und verbrennt mit leuchtender Flamme, die einen dicken Rauch absetzt; in Wasser ist es sehr wenig, leicht in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen löslich. Von Essigsäure und Salzsäure wird es zu einer klaren rothen Flüssigkeit gelöst; von heisser Salpetersäure wird es in eine neue krystallinische Substanz, Naphtalinsäure, umgewandelt; mit Schwefelsäure behandelt, liefert es mehrere gepaarte Schwefelsäuren. Mit Chlor und Brom kann es sich in mehreren Verhältnissen verbinden; durch längere Einwirkung wird ihm jedoch ein Theil Wasserstoff entzogen, und es bilden sich Chloride von einem wasserstoffärmeren Radicale. — Das Paranaphthalin ist ein dem Naphthalin isomerer Körper, welcher erst bei 180° schmilzt und über 300° siedet, sich weder in Wasser, Weingeist, noch Aether, wohl aber in Terpentinöl löst.

Phenyloxyd oder Phenol (Phensäure, Phenylhydrat), $C^{12}H^{12}O^2$, *Runge's* Carbolsäure, ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit, welche bei + 8° zu langen, vierseitigen Nadeln erstarrt, die erst bei + 34° schmelzen, siedet bei + 187°, ist schwerer als Wasser, wovon es ein wenig gelöst wird, in Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse löslich, eben so in Essigsäure, löst Schwefel und Jod auf, löst sich nicht in Ammoniak, wohl aber in fixen Alkalien, coagulirt Eiweiss, verbindet sich mit Schwefel- und Salpetersäure zu gepaarten Säuren. Kocht man die Phenolsalpetersäure (Phenicinsalpetersäure) mit Salpetersäure, so geht sie in Pikrinsalpetersäure über. Durch Behandlung mit Chlor und ebenso mit Brom wird aus dem Phenol ein Theil des Wasserstoffs eliminirt und an dessen Stelle Chlor (Brom) aufgenommen und Chlor- und Bromphenolsäure erzeugt. Die Chlorphenolsäure entsteht auch durch Einwirkung des Chlors auf Indigo, daher sie denn auch ursprünglich Chlorindoptensäure genannt wurde. Das Phenol entsteht auch bei der Destillation von Spirylsäurehydrat (Salicylsäure) mit Kalk, indem aus diesem letzteren 2 Aeq Kohlensäure austreten, also ganz wie Benzol (Benzin) aus der Benzoësäure unter gleichen Verhältnissen entsteht. Das Product ist aber in letzterem Falle sauerstofffrei ($C^{12}H^{12}$).

Eupion, eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, spec. Gewicht 0,655 bei + 20°, geschmacklos, von schwachem, nicht unangenehmen Geruch, siedet schon bei 47°, löst sich in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, brennt mit heller, nicht russender Flamme, wird durch Alkalien und Mineralsäuren nicht zersetzt, löst Jod, Schwefel, Phosphor und Harze leicht auf, ist sauerstofffrei.

Kapnomor, eine klare, farblose Flüssigkeit von angenehm gewürzhaftem Geruch und sehr stechendem Geschmack, spec. Gewicht, 0,9775 bei + 20°, siedet bei 185°, löst sich leicht in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, löst auch Schwefel, Phosphor, Harze. Brennt mit Hülfe eines Dochtes mit heller, aber russender Flamme, wird durch concentrirte Säuren und Alkalien zersetzt.

Picamar, der Körper, welcher allen empyreumatischen Stoffen den bittern Geschmack verleiht. Eine farblose, dickliche, nicht gefrierbare Flüssigkeit, von schwachem Geruche, ausnehmend bitterem, hintenach brennendem Geschmack spec. Gewicht 1,1 bei 20°, siedet bei 280°, sehr wenig in Wasser löslich, mit Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen in jedem Verhältnisse mischbar, löst Schwefel, Jod, Phosphor, Harze u. s. w., bildet mit Alkalien krystallisirbare Verbindungen.

Anilin und Leukolin sind organische Basen, vgl. § 67. 10. — Weniger untersuchte und bekannte Körper, von denen es noch zweifelhaft ist, ob sie in den gemengten Brandölen präexistiren oder Producte sind der bei ihrer Darstellung angewandten Operationen, sind Cedriret, Pittakal, Chrysen, Pyren, Pyrrhol u. s. w.

Ausserdem sind noch unter beschränkteren Verhältnissen mehrere andere homogene Brandöle dargestellt worden, so aus den Destillationsproducten des Fichtenharzes (von Pinus maritima), die Harznaphta ($C^{14}H^8$), der Harzthran oder Retinol (C^8H^8), der Harztalg oder Retisterin ($C^{16}H^{14}$), ferner aus den Destillationsproducten des Drachen-

blutes (des rothen Harzes von Pterocarpus Draco), das Dracyl, $C^{14}H^{16}$, und das Draconyl, $C^{14}H^{14}$; aus den Destillationsproducten des Tolubalsamharzes das Toluin, $C^{14}H^{16}$, welches mit Salpetersäure Nitrotoluid liefert, das durch Schwefelwasserstoff in eine sauerstofffreie krystallisirbare organische Base, das Toluidin, $C^{14}H^{18}N^{2}$, verwandelt wird.

Ueber noch andere als Arzneimittel angewandte brandölhaltige Producte vgl. II. Hauptabschnitt §. 121.

§. 62.

Die Gruppe der Harze.

Die Harze, Resinae, sind organische Producte, welche ebenfalls fast ausschliesslich aus dem Pflanzenreiche abstammen und höchst wahrscheinlich in den häufigsten Fällen aus einer Entmischung aetherischer Oele durch den atmosphärischen Sauerstoff hervorgehen. Sie fliessen entweder in aetherischen Oelen gelöst aus der Rinde der Bäume und erhärten an der Luft, oder sie sind, dem Campher ähnlich, in dem Innern der Stämme und Wurzelstöcke abgelagert. Im Mineralreiche kommen die sogenannten fossilen Harze vor, deren Ursprung sich aber ebenfalls auf urweltliche Vegetation zurückführen lässt. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde (Hartharze), oder weich und biegsam (Weichharze), in der Wärme meistens ohne Zersetzung schmelzbar, aber niemals ohne Zersetzung verdampfbar, leicht entzündlich und verbrennen mit heller russender Flamme. Sie schwimmen auf Wasser, sind darin unlöslich, mehr oder weniger leicht löslich in starkem Weingeist und Schwefelkohlenstoff, in Aether theils löslich, theils nicht, eben so in aetherischen und fetten Oelen und alkalischen Flüssigkeiten. Sie lassen sich mit Schwefel, Phosphor und Fetten zusammenschmelzen; durch concentrirte Mineralsäuren werden sie in der Kälte aufgelöst, in der Wärme aber zersetzt. Der trockenen Destillation unterworfen, werden sie zerlegt, und liefern viel entzündliches Gas und brandölige Producte, welche unter einander verschieden sind, je nach der Art des angewandten Harzes und je nach der Höhe der Erhitzung (vgl. den vorherg. §. 61). Wird die Destillation nicht bis zur Verkohlung des Rückstandes gesteigert, sondern nur so lange unterhalten, als noch verhältnissmässig dünnflüssige Producte übergehen, so gehört der Rückstand zu den harzigen Körpern, welche man Brandharze nennt. Ein solches ist z. B. das sogenannte Bernsteincolophonium (Colophonium Succini), welches nur in Flüssigkeiten löslich ist, worin das ursprüngliche Harz nicht löslich war. Im Allgemeinen nennt man aber Brandharze die schwarzbraunen pechähnlichen Massen, welche bei der Destillation der Theere zurückbleiben, nachdem alles Brandöl überdestillirt ist. Es sind sehr complicirte Gemenge von sehr verschiedenen Stoffen, welche nur höchst unvollkommen von einander geschieden werden können, und reagiren entweder sauer oder alkalisch, je nach der Art des Theers, von dem sie geliefert worden sind. Das sogenannte Schwarzpech ist ein Gemeng aus unverändertem Fichtenharz und saurem Brandharz, und wird aus dem Rückstande von der Destillation des Pechtheers, Behufs der Gewinnung des Pechöls, bereitet, indem man diesen in eisernen Kesseln abdampft, bis er so dick geworden, dass er beim Erkalten erstarrt.

Die natürlich vorkommenden Harze sind keine homogenen Körper, sondern meistens Gemenge aus mehreren Harzen, welche unter sich in ihren besonderen Eigenthümlichkeiten verschieden sind. Nicht selten enthalten sie auch nichtharzige Einmengungen, denen sie eine besondere Färbung, Geschmack,

Geruch und theilweise Auflöslichkeit in Wasser verdanken. Besonders reich an solchen fremden nichtharzigen Einmengungen sind die sogenannten Gummi- oder Schleimharze (Ammoniak, Galbanum, Stinkasand, Euphorbium, Gummigutt, Myrrhe, Weihrauch, Scammonium). Die Balsame sind Gemenge aus Harzen und aetherischem Oele (Terpentin, Copaivabalsam, Meccabalsam, Perubalsam, Tolubalsam, flüssiger Storax).

Die reinen Harze, besonders die in häufigster Menge vorkommenden, sind meistens geschmack- und geruchlos und ohne besondere Wirkung auf die Thierkörper. Wo diess nicht der Fall ist, rührt es gewöhnlich von einem Rückhalt an aetherischem Oele her. Indess giebt es noch mehrere Harze, welche ohne aetherisches Oel zu enthalten durch einen besondern scharfen Geschmack oder eine drastische Wirkung specifisch charakterisirt sind, wie z. B. das Euphorbiumharz, das Guttiharz, das Jalappen- und das Scammoniumharz. Gewöhnlich sind die Harze farblos, oder wenig gelblich oder bräunlich, einige aber doch eigenthümlich gefärbt, so das Guajac- und das Guttiharz. Sie sind meistens amorph, einige aber auch krystallisirbar, so das eine saure Harz des Fichtenharzes, die Sylvinsäure.

Die reinen Harze bestehen ausschliesslich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; ersterer ist vorherrschend, und letzterer in geringster Menge vorhanden, so dass er lange nicht zur Wasserbildung mit dem vorhandenen Wasserstoff hinreicht. Von den gemengten Harzen enthalten einige wohl auch Stickstoff und Schwefel (Asa foetida). Rücksichtlich der quantitativen Zusammensetzung sind verhältnissmässig bis jetzt wenige Harze untersucht, wo aber diess geschehen, hat man die Zusammensetzung meist in sehr einfacher Beziehung zu der Zusammensetzung des gleichzeitig vorkommenden Oels stehend gefunden. Es ist zu den Elementen des Oels eine gewisse Quantität Sauerstoff getreten, und gleichzeitig ein Theil des Wasserstoffes in Form von Wasser ausgetreten, keineswegs aber in einer dem zugekommenen Sauerstoff entsprechenden Menge, so beim Terpentin-, Fichten- und Copaivaharz.

In Betreff des chemischen Verhaltens bieten die Harze ebenfalls manche Verschiedenheiten dar; einige sind entschieden sauer, röthen in weingeistiger Lösung Lackmuspapier, treiben aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus und verbinden sich mit den Basen zu Salzen, sogenannte Harzseife; man nennt sie Harzsäuren, so die Sylvin- und Pininsäure, welche die wesentlichsten Gemengtheile des Fichtenharzes und des daraus gewonnenen Colophoniums ausmachen. Andere zeigen ein solches Verhalten nur in geringem Grade, noch andere verhalten sich vollkommen neutral.

Den Harzen in manchen Beziehungen nahe stehend, andererseits aber sehr verschieden, ist das sogenannte Federharz oder Cautschuck (Resina elastica), welches sich im Milchsaft vieler Gewächse, ganz besonders aber in Siphonia elastica, Urceola elastica, Ficus indica und Artocarpus incisa vorfindet. Aus den genannten Pflanzen wird es gewonnen, indem man am untern Theile des Stammes Einschnitte in die Rinde macht. Der Milchsaft, worin das Cautschuck emulsionsartig suspendirt ist, fliesst aus und trocknet an der Luft zu einer nicht mehr klebrigen elastischen Masse ein, welche nun unter dem Namen Cautschuck in den Handel kommt, aber ausser dem eigentlichen Cautschuck noch kleine Mengen fremder Stoffe enthält, die gleichzeitig mit diesem in dem Milchsaft suspendirt oder in dem verdampften Wasser (60%) desselben aufgelöst waren. Dieses käufliche Cautschuck kommt entweder in 2—3 Zoll dicken Platten (Gummispeck, Cautschuckspeck) vor, welche aussen rauh und braunschwarz, innerlich porös, undurchsichtig, weiss, dem Käse sehr ähnlich sind, und von dem nicht vollständig ausgetrockneten Eiweissstoff beim Zerschneiden einen fauligen Geruch verbreiten, oder in Form von Flaschen, welche man auf die Art gewinnt, dass nan den Milchsaft auf Thon-

formen wiederholt aufstreicht, die verschiedenen aufgestrichenen Schichten über freiem Feuer durch dessen Rauch sie die mehr oder weniger schwarzbraune Farbe erlangen, trocknet, bis der Ueberzug die erforderliche Dicke erhalten hat, worauf man die innere Form zerschlägt, oder durch Aufweichen in Wasser entfernt.

Dieser Cautschuck ist ein wenig leichter als Wasser, in diesem, in Weingeist, verdünnten Mineralsäuren, verdünnten und concentrirten Alkalien unlöslich, und widersteht auch der Einwirkung der meisten ätzenden Gase, als des Chlorgases, des schwefeligsauren und salzsauren Gases, des Ammoniakgases und des Kieselfluorwasserstoffgases. Von salpeterigsaurem Gase dagegen wird es ziemlich schnell zerstört, ebenso von höchst concentrirter Schwefel- und Salpetersäure. In weingeistfreiem Aether quillt es gallertartig auf, so dass es sich darin vertheilen lässt und scheinbar eine Auflösung bildet, die Menge des wirklich gelösten ist aber nur sehr gering (2 Drachmen auf 16 Unzen). Aehnlich verhält es sich gegen Terpentinöl und andere Substanzen dieser Art. Es schmilzt bei 125° und bildet eine theerartige äusserst zähe Masse, die fast gar nicht wieder fest wird; im Lichte gehalten lässt es sich entzünden und brennt mit dickem Rauche. In Destillationsgefässen einer allmählig gesteigerten Temperatur ausgesetzt, wird es zum grössten Theile in einen höchst entzündlichen Dampf verwandelt, welcher in gut abgekühlten Recipienten zu einer braungefärbten öligen Flüssigkeit sich verdichtet, woraus durch wiederholte Rectification ein farbloses, höchst leichtes Oel gewonnen werden kann, welches, ebenso wie das reine Cautschuck selbst, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht.

Dem Cautschuck höchst nahe verwandt in Zusammensetzung und Eigenschaften ist die unter dem Namen Gutta Percha unlängst aus Indien in Europa importirte Substanz, welche, nach *Hower*, der eingetrocknete Saft eines zur Gattung Isonandra gehörigen Baumes sein soll, der an den Küsten von Malakka, Borneo u. a. ansehnliche Wälder bildet.

§. 63.

Die Gruppe der Farbestoffe.

In vielen Pflanzen, seltener in Thieren, sind eigenthümliche isolirbare organische Zusammensetzungen enthalten, welche im Allgemeinen dadurch charakterisirt sind, dass sie entweder schon ursprünglich in der Pflanze eine ausgezeichnete Färbung besitzen, oder doch diese nach ihrer Ausscheidung aus der Pflanze unter gewissen äusseren Verhältnissen erlangen und diese Färbung auch auf viele andere, an sich farblose Körper überzutragen fähig sind, daher sie auch in dieser Beziehung vielfältig, theils mittelbar, theils unmittelbar in der Malerei, Färberei, Zeugdruckerei Anwendung finden. Man bezeichnet diese Körper daher im Allgemeinen mit dem Namen Farbestoffe.

Zu den Farbestoffen der ersteren Art (primäre, d. h. ursprünglich farbige Farbestoffe) gehören unter anderen: Curcumin aus der Wurzel von Curcuma longa, Luteolin aus dem Kraute von Reseda luteola, Morin aus dem Holze von Morus tinctoria, Rhein aus der Rhabarberwurzel, Polychroit aus dem Safran (gelbe Farbestoffe); das Carthamin aus dem Saflor, das Santalin aus dem Sandelholz, der Krapppurpur oder Alizarin, das Carminroth aus der Cochenille (rothe Farbestoffe); das Chlorophyll oder Blattgrün; Anthokyan oder Blumenblau. Zn den Farbestoffen der letztern Art sind zu zählen: das Fernambukroth (Brasilin), das Haematoxylin, das Indigblau, das Flechtenblau (Orcein) und Flechtenroth (Erythrin).

Viele Farbestoffe sind krystallisirbar, viele gehören zu den nicht krystallisirbaren Extractivstoffen oder sind zugleich mit solchen Körpern gemengt, daher ihre Darstellung im reinen Zustande entweder nicht immer möglich oder mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, was in sehr vielen Fällen noch durch den Umstand erschwert wird, dass mehrere besondere Farbestoffe in einer und derselben Pflanze vorkommen. In ihrer Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten weichen die Farbestoffe von einander ab. Die meisten enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als Bestandtheile, an-

dere ausserdem noch Stickstoff; viele sind vorzugsweise in Wasser löslich, andere nähern sich den Harzen und lösen sich nur vorzugsweise in Weingeist auf; noch andere stehen bezüglich ihres chemischen Verhaltens den Säuren sehr nahe (z. B. Carthamin, Rhein, Gentianin), andere zeigen ein mehr basisches Verhalten (z. B. Berberin).

In der Technik unterscheidet man substantive und adjective Farbestoffe. Substantive Farbestoffe nennt man solche, die eine dauernde Färbung der Stoffe unmittelbar bewirken, sofern es nur möglich ist, sie mit dem Gewebe in die innigste Berührung zu bringen. Sie sind nämlich an und für sich in Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich, daher kann auch die innige Berührung selten durch unmittelbares Zusammenbringen der beiden Körper, des zu färbenden und des färbenden, erreicht werden, sondern man muss letztere entweder durch Entmischung, oder durch Vereinigung mit leicht wieder zu entfernenden Lösungsmitteln auflöslich machen und sich auf dem Zeuge wieder regeneriren lassen. Ein derartiger Farbestoff ist z. B. der Indigo. Adjective Farbestoffe sind in Wasser lösliche Körper, welche nur mit Hülfe eines Aneignungsmittels sich dauerhaft auf das Zeug befestignn lassen, so dass sie beim nachherigen Spülen mit Wasser nicht wieder entfernt werden. Die Ursache dieses Verhaltens liegt darin, dass der Farbestoff mit dem Aneignungsmittel, womit das zu färbende Zeug imprägnirt ist, eine unlösliche chemische Verbindung eingeht, welche nun da, wo sie entstanden, fest haften bleibt. Das Aneignungsmittel wird gewöhnlich Beize genannt. Die meisten in der eigentlichen Färberei angewandten vegetabilischen Pigmente sind Beizfarben, und die durch sie hervorgebrachten Färbungen gehören nicht unmittelbar dem angewandten Farbestoffe an, sondern der Verbindung desselben mit dem Beizmittel, welches gewöhnlich Thonerde, Zinnoxyd, Eisenoxyd oder auch Gerbsäure ist.

Die meisten organischen Farbestoffe werden durch kürzere oder längere Einwirkung des Lichtes, in Folge von Sauerstoffaufnahme, gebleicht; auch schwefelige Säure macht sie verschwinden, aber nicht dadurch, dass sie dieselben zerstört, sondern farblose Verbindungen mit ihnen eingeht; durch Schwefelsäure und andere Mittel kann die schwefelige Säure ausgetrieben werden, wodurch der Farbestoff mit seiner früheren Farbe wieder erscheint. Chlor bleicht die organischen Farbestoffe dauernd, indem es dieselben zerstört, meistentheils ebenfalls durch Zuführung von Sauerstoff.

Von den im Handel vorkommenden gemengten Farbestoffen sind besonders interessant der Lackmus wegen seiner sehr allgemeinen Anwendung als Reagens, und der Indigo durch die vielfachen Producte, zu deren Entstehung er unter der Einwirkung chemischer Agentien Veranlassung giebt. Auch wird derselbe als Arzneimittel benutzt und ist auch als solches von der Ph. Bor. ed. VI. aufgenommen worden.

Der Lackmus wird aus verschiedenen Arten Flechten, besonders Lecanora tartarea und Rocella tinctoria, durch einen eigenthümlichen Gährungsprocess bereitet. Die Flechten werden gemahlen, mit faulem Urin und Kalk zu einem Brei zerrührt, dieser einige Zeit an der Luft stehen gelassen, bis er eine violette Farbe angenommen, darauf noch durch einen Zusatz von Pottasche, Kreide oder gebrannten Gips verdickt und endlich in kleine Würfel geformt. Bei diesem Processe erleidet besonders der in den Flechten enthaltene Flechtenzucker (Orcin, $C^{16}H^{10}O^{4}$,) unter dem Einflusse des aus dem faulenden Harn sich entwickelnden Ammoniaks und des atmosphärigen Sauerstoffes mannigfaltige Veränderungen, in deren Folge er unter Ausscheidung von Wasser und Assimilation von Ammoniak und Sauerstoff in Farbestoffe übergeht, welche mit einem Theil des Ammoniaks, Kalks oder Kalis die blauen Ver-

bindungen bilden, denen der Lackmus seine Farbe verdankt. Zu diesen Verbindungen gehören besonders das Orcein, $C^{18}H^{40}M^{2}O^{8}$, und das Azolitmin, $C^{18}H^{20}N^{2}O^{10}$. — Nach neueren Versuchen von *Schunk* soll das Orcin nicht ursprünglich in den Flechten enthalten, sondern ein Entmischungsproduct des Lecanorins (Lecanorsäure, $C^{18}H^{16}O^{8}$,) sein, welche unter anderen beim Kochen mit Alkalien, am besten concentrirter Barytlösung, in $2CO^{2}$ und $C^{16}H^{16}O^{4}$ zerfällt (Ann. d. Ch. u. Pharm. LIV. 257).

Der Indigo wird hauptsächlich aus Pflanzen, den Gattungen Indigofera, Isatis und Nerium angehörend, auf folgende Weise bereitet. Die in der Blüthe stehenden Pflanzen werden abgeschnitten, in besonderen Behältern mit Wasser übergossen und der Gährung überlassen Die durch diese Gährung gelb gewordene Flüssigkeit wird in ein anderes Behälter abgelassen und die Flüssigkeit darin in heftige Bewegung versetzt, theils um die Kohlensäure zu entfernen, theils um sie möglichst mit dem Sauerstoffe der Luft in Berührung zu bringen. Die Flüssigkeit fängt nun bald an, sich blau zu färben, setzt blaue Körner und Flocken ab; dieser Niederschlag wird gesammelt, mit Wasser ausgekocht, abgepresst und in grössere Stücke zusammengeknetet, getrocknet und nun als Indigo in den Handel gebracht. Nicht selten werden aber noch vorher, um das Gewicht zu vermehren, mannigfaltige erdige Theile theils während der Ausscheidung, theils beim Pressen zugesetzt. — Der Indigo stellt eine dichte, leichte, zerbrechliche, undurchsichtige, blaue Masse dar mit einem Stich in's Purpurfarbene, nimmt beim Reiben mit glatten Körpern Kupferglanz an. Je metallglänzender dieser Strich und je geringer das spec. Gewicht des Indigo's, desto besser ist der Indigo, d. h. desto mehr blauen Farbestoff enthält er. Er ist in Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten Säuren, die Salpetersäure ausgenommen, und verdünnten Alkalien unlöslich. Beim Erhitzen entwickelt er einen purpurfarbenen Rauch, verkohlt zum Theil und hinterlässt endlich die anorganischen Einmengungem in Form von Asche, welche bei gutem Indigo höchstens 10 Proc. betragen darf.

Nach den Untersuchungen von *Berzelius* ist der Indigo des Handels ein Gemenge von Indigblau, Indigleim, Indigbraun und Indigroth mit mehr oder weniger erdigen Theilen. Durch successive Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Kalilauge und starkem Weingeist können der Indigleim, das Indigbraun und das Indigroth, sowie auch der grösste Theil der erdigen Einmengungen ausgezogen werden, so dass endlich das Indigblau, welches den Werth des Indigo's bestimmt, jedoch selten mehr als 50 Proc. beträgt, fast rein zurückbleibt. Auch kann man reines Indigblau erhalten, wenn man 1 Theil gemahlenen guten Indigo und 1 Theil Traubenzucker oder Honig mit einem Gemenge von $1\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Aetznatronlösung und 40 Th. Weingeist von 75% mischt und in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln stehen lässt. Nach einigen Stunden wird die klare, schön rothe Flüssigkeit mit einem Heber in eine grössere Flasche abgelassen und leicht bedeckt einige Tage stehen gelassen. Das Indigblau wird durch Aufnahme von Sauerstoff regenerirt und scheidet sich nun allmälig in mikroskopischen Krystallschuppen aus, welche man Anfangs mit Weingeist und zuletzt mit heissem Wasser aussüsst.

Das reine Indigblau zeichnet sich durch eine tief purpurblaue Farbe und den kupferfarbenen Strich aus, verwandelt sich bei 290° in einen kupferfarbenen Rauch und sublimirt grösstentheils unzersetzt in purpurfarbenen Blättchen und platten Prismen. Es ist in Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich. Durch Chlor wird es in verschiedene zum Theil sehr merkwürdige Producte verwandelt, welche besonders von *Erdmann* einer ausführlichen Untersuchung unterworfen worden sind, ebenso durch Brom. Von rauchender Schwefelsäure wird es zu einer tiefblauen Flüssigkeit aufgelöst, indem verschiedene gepaarte Indigblauschwefelsäuren entstehen, je nach der Quantität der angewandten Schwefelsäure und je nach der Dauer der Einwirkung. Durch Salpetersäure wird es zunächst in Indigsalpetersäure (Nitrospiroylsäure) und endlich in Pikrinsalpetersäure verwandelt (vgl. II. Hauptabschnitt §. 50). Mit concentrirter Aetzkalilösung bei 150° gekocht, wird es in eine braune Salzmasse verwandelt, die, durch eine Säure zersetzt, eine neue Säure, Chrysanilsäure $C^{28}H^{20}N^{4}O^{5} + H^{2}O$, giebt. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren färbt sich diese blauroth und zerfällt in zwei neue Körper, einen unlöslichen, blauschwarzen indifferenten Körper, und eine aufgelöst bleibende Säure, die Anthranilsäure, $C^{14}H^{12}N^{2}O^{3} + H^{2}O$, welche krystallinisch, farblos, von säuerlichem Geschmack, in heissem Wasser, Alkohol und Aether sich leicht löst, bei 135° sich unverändert sublimirt, darüber erhitzt in Kohlensäure und Anilin, $C^{12}H^{14}N^{2}$, zerfällt.

Die Zusammensetzung des reinen Indigblaues entspricht der empirischen Formel $C^{16}H^{10}N^{2}O^{2}$; es wird von *Berzelius* als das Oxydul eines ternären Radicals, welches er Inden, $C^{16}H^{10}N^{2} = Iv$, nennt, betrachtet, daher Indenoxydul genannt. Durch Erwärmung mit sehr verdünnter Salpetersäure oder Chromsäurelösung wird es aufgelöst und höher oxydirt,

nämlich zu = Indenoxyd IvO^4 (Isatin). Durch Behandlung mit Kali geht dieses in Isatinsäure, $C^{16}H^{12}N^2O^5$, über, welche jedoch von Basen nicht getrennt werden kann, ohne wieder in Isatin oder Indenoxyd sich zu verwandeln.

Das Indigblau wird bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden durch leicht oxydirbare Stoffe (schwefelige und phosphorige Säure, Eisen- und Zinnoxydul, Schwefelkalium, Schwefelantimon, Schwefelarsen, gährende organische Substanzen, Krümelzucker) sehr schnell zu Indigweiss, Isatinoxydul, $C^{16}N^{12}N^2O^2 = I\sigma O^2$, von ***Berzelius***, reducirt, und es beruhen eben hierauf die mannigfaltigen, in der Färberei mit dem Namen Indigküpe bezeichneten Ueberführungen des Indigo's in auflöslicher, auf die Stoffe applicirbarer Form.

Bei Anwendung des Indigo's als Arzneimittel (gegen spastische Krankheitszustände, namentlich Epilepsie, $\frac{1}{2}$ Drachme pr. dosi) wird dessen Resorption besonders durch die alkalisch-reagirenden Bestandtheile der Flüssigkeiten der inneren Wege, besonders des zweibasisch-phosphorsauren Natrons, begünstigt. Durch gleichzeitigen Gebrauch alkalischer Substanzen, als gebrannter Magnesia, Boraxs, phosphorsauren Natrons oder organisch-saurer alkalischer Salze, welche im Organismus in kohlensaure verwandelt werden, dürfte daher die Resorption des Indigo's sehr befördert, seine Wirksamkeit daher sehr gesteigert werden, und Dosen von 3 Unzen täglich würden vermieden werden können.

§. 64.

Die Gruppe der Bitterstoffe.

Mit dem wenig bezeichnenden Namen Bitterstoffe hat man zur Zeit eine an einzelnen Arten sehr reiche Classe von neutralen Pflanzenstoffen belegt, welche, im Allgemeinen, mehr durch negative, als durch positive Eigenschaften von den vorhergehenden sich unterscheiden. Ihr positiver Charakter ist der bittere Geschmack, welcher aber auch vielen Körpern aus den vorhergehenden Gruppen eigenthümlich ist. Viele sind krystallisirbar, daher ihre vollkommene Reindarstellung möglich, andere sind unkrystallisirbar, oder haben wenigstens bis jetzt noch nicht in krystallisirter Form dargestellt werden können, daher in vollkommen reiner Form noch unbekannt. So weit die elementare Zusammensetzung dieser Stoffe untersucht worden ist, so enthalten sie als Bestandtheile meist nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, einige ausserdem noch Stickstoff und bilden dadurch den Uebergang zu den alkalischen Bitterstoffen oder Alkaloiden. Bezüglich ihres chemischen Verhaltens lässt sich ebenfalls nichts allgemein Gültiges aufstellen. Mehre derselben verhalten sich ganz indifferent; andere haben das Vermögen, sich sowohl mit Säuren, als auch mit Basen zu verbinden, während noch andere mehr die Eigenschaften einer Säure haben. Manche lösen sich in Wasser und Weingeist, andere sind in Wasser unlöslich oder schwerlöslich, lösen sich aber in Weingeist und Aether. Einige sind durch mehre merkwürdige Metamorphosen, die sie unter gewissen Einflüssen erleiden, ausgezeichnet, z. B. Salicin, Amygdalin. (Vergl. II. Hauptabschn. §. 221).

Bemerkenswerthe aus arzneilichen Pflanzenkörpern gewonnene oder mit solchen in gewissen nahen Beziehungen stehende Bitterstoffe sind folgende:

Absynthiin. Der Bitterstoff des Wermuths, von ***Mein*** rein und krystallinisch dargestellt, in Wasser schwer, in Weingeist und Aether leicht löslich, nicht flüchtig, harzähnlich und wie diese in alkalischen Flüssigkeiten leicht löslich (Ann. der Ph. VIII. 61.).

Aesculin oder Polychrom. Verschiedene Vegetabilien, wie die Rinde der Rosskastanie, der Esche, des Quassiaholzes u. a., geben, mit heissem Wasser ausgezogen, eine Flüssigkeit, welche bei durchfallendem Lichte gelb, bei reflectirtem aber blau erscheint. Dieser Stoff ist von ***H. Trommsdorf*** am genauesten untersucht und auch analysirt und gemäss der Formel $C^{16}H^{18}O^{10}$ zusammengesetzt befunden worden (Ann. der Pharm. XIV. S. 189.).

Ein weisses, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes, Pulver, geruchlos, von schwach bitterm Geschmack, sehr leicht in kochendem Wasser löslich, während es vom kalten an 600 Th. erfordert; in 24 Theilen siedend heissem Weingeist von 0,798 spec. Gew., nicht

in Aether löslich. 1 Th. macht $1\frac{1}{2}$ Millionen Theile Wasser schillernd, Säuren heben die Erscheinung auf, Alkalien rufen sie wieder hervor.

Antiarin. Das giftige Princip des Upas Antiar oder indischen Pfeilgiftes, eines von Antiaris toxicaria abstammenden Gummiharzes, welches besonders von *Mulder* genau untersucht und analysirt worden ist. Es krystallisirt in farblosen silberfarbigen Blättchen, dem äpfelsauren Bleioxyd ähnlich, ist geruchlos, in 27 kochendem, 251 kaltem Wasser, 70 Weingeist und 2792 Aether löslich. Verdünnte Säuren und Alkalien vermehren die Löslichkeit. Nicht flüchtig, an der Luft unveränderlich, ist gemäss der Formel $C^{14}H^{20}O^{5}$ zusammengesetzt, wozu im krystallisirten Zustande noch 2 Aeq. Wasser zuzurechnen sind. Es ist das heftigste Pflanzengift. Wird in eine nicht stark blutende Wunde nur 1 — 2 Milligramme gebracht, so erfolgt sogleich Erbrechen, Verzuckungen und in kürzester Zeit der Tod. (Edm. Journ. XV. 419.)

Athamantin. Das bittere Princip von Athamanta Oreoselinum, von *Winkler* und *Schnedermann* erforscht und analysirt. Es bildet eine sehr lockere leichte, blendend weisse Masse von höchst zarten Nadeln, ähnlich dem Amianth, mitunter auch lange, farblose, rechtwinkelige Prismen und Pyramiden, riecht eigenthümlich ranzig, seifenartig, schmeckt ranzig bitterlich, hintenach etwas kratzend, schmilzt in der Wärme zu einer öligen Flüssigkeit, wird in höherer Temperatur zersetzt und liefert unter anderen Baldriansäure, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen, verbindet sich unverändert mit Chlorwasserstoffsäure und schwefeliger Säure in bestimmten Verhältnissen. Beim Erwärmen zersetzen sich diese Verbindungen sehr leicht in Salzsäure oder schwefelige Säure, Baldriansäurehydrat und einen eigenthümlichen neutralen, fettähnlichen Körper, Oreoselon. Aetzende Alkalien rufen dieselbe Zersetzung hervor. Die Zusammensetzung des Athamins entspricht der Formel $C^{24}H^{30}O^{7}$ (Ann. d. Pharm LI. 315).

Cathartin auch Cytisin nennen *Feneulle* und *Lassaigne* den nicht krystallisirbaren extractartigen Bitterstoff der Cassia Senna, welchem die purgirenden Eigenschaften der Senna zukommen und sich auch in Cytisus alpinus, Anagyris foetida und Coronilla foetida vorfinden soll. Nach *Heerlein* wirkt dieser Stoff nicht purgirend, wofür auch der Umstand spricht, dass die Sennesblätter durch Ausziehen mit Weingeist, worin das sogenannte Cathartin löslich ist, ihre purgirende Eigenschaft nicht einbüssen.

Colocynthin nannte *Vauquelin* den mit stark drastisch-purgirender Wirkung begabten, nicht krystallisirbaren, extractartigen Bitterstoff der Coloquinten, welchen man durch Extraction des von den Kernen befreieten Marks mit kaltem destillirten Wasser und Verdunsten im Wasserbade erhält. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Die Lösung gibt mit Alkalien keinen Niederschlag, fällt aber mehrere Metallsalze. — Dem Colocynthin im arzneilichen und chemischen Verhalten mehr verwandt ist das Bryonin aus der Wurzel von Bryonia alba und dioica und das Scillitin aus Scilla maritima, welche jedoch beide in Aether unlöslich sind.

Cetrarin. Das ehemals mit diesem Namen bezeichnete bittere Princip des isländischen Mooses ist nach den neuesten Untersuchungen von *Schnedermann* und *Knop* eine Säure, welcher sie daher den Namen Cetrarsäure gegeben haben. Ihre Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C^{34}H^{32}O^{15}$. Sie bildet ein lockeres Gewebe glänzender haarfeiner Krystalle von blendend weisser Farbe, die unter dem Mikroskop als lange Nadeln, erscheinen. Sie besitzt einen intensiv rein bitteren Geschmack, ist in Wasser kaum löslich, leicht in heissem Alkohol, sehr wenig in Aether, gar nicht in ätherischen und fetten Oelen, sehr leicht dagegen in alkalischen Flüssigkeiten, welche dadurch einen intensiv bitteren Geschmack annehmen. Frisch bereitet sind diese Lösungen rein und lebhaft gelb gefärbt, beim Stehen an der Luft aber nehmen sie bald eine bräunliche Farbe an, die allmälig, schnell in der Wärme, dunkelbraun wird, wobei der bittere Geschmack in dem Maasse sich vermindert. Ausserdem kommt in derselben Flechte noch eine zweite den fetten Säuren sich anreihende Säure vor, welche die oben genannten Entdecker derselben Lichenstearinsäure genannt haben. Sie schmeckt nicht bitter. (Ann. der Pharm. LV. S. 144 u. ff.)

Cocculin oder Picrotoxin, das giftige betäubende Princip der Kokkelskörner. Die geschälten, durch Auspressen vom fetten Oele befreieten Körner werden mit Weingeist ausgezogen, von dem erhaltenen Auszuge der Weingeist abdestillirt, und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Das Oel, welches sich abscheidet, wird abgenommen, und die wässerige Flüssigkeit einige Zeit an einem warmen Orte stehen gelassen. Das Cocculin, welches sich ausscheidet, wird durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist gereinigt. 1 Pfund liefert 2 Drachmen. Es krystallisirt in Nadeln und in durchsichtigen Blättchen, ist geruchlos, schmeckt stark bitter, reagirt auf Papier weder sauer noch alkalisch, löst sich in 25 Theilen kochendem und 150 Th. kaltem Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether. Auch von

verdünnten Säuren und Alkalien wird es leichter als vom blossen Wasser gelöst, doch geht es damit keine Verbindungen ein. Es ist nicht flüchtig; die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C^{10}H^{13}O^{4}$ (Ann. d. Pharm. X. 192.).

Caincin. Das bittere Princip der Wurzel von Chiococca racemosa, welches von ***Pelletier*** und ***Caventou*** entdeckt und von ***Liebig*** analysirt worden ist. Die Wurzel wird mit Weingeist ausgezogen, und der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand in der Retorte wird mit kochendem Wasser behandelt, und die bittere Lösung so lange mit Kalkmilch versetzt, bis sie nicht mehr bitter schmeckt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Kleesäure und Weingeist gekocht, und aus der weingeistigen Lösung das Caincin in Krystallen gewonnen.

Es krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, ist geruchlos und von höchst unangenehm bitterem, scharfem Geschmack. Es bedarf gegen 600 Theile Weingeist und Aether zur Lösung; in Wasser ist es leichter löslich; die Auflösungen röthen Lackmuspapier. Es ist theilweis unzersetzt sublimirbar. Durch Mineralsäure wird es zersetzt. Alkalische Flüssigkeiten lösen es leicht, liefern aber damit keine krystallisirbaren Verbindungen. Durch Säuren wird es daraus unverändert niedergeschlagen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{8}H^{14}O^{4}$. Die Krystalle enthalten 9 % Wasser, welches durch Basen vertreten werden kann, daher ***Liebig*** es als Caincasäure bezeichnet.

Cuicin. Nach ***Scribe*** das bittere Princip aller bitteren Pflanzen der Familie der Cynarocephalen. Krystallisirt in weissen, seidenglänzenden durchscheinenden Nadeln, ist geruchlos und schmeckt rein bitter, ist neutral und an der Luft unveränderlich; in Weingeist sehr leicht löslich, fast unlöslich in Wasser, ebenso in Aether, ätherischen und fetten Oelen, wird durch concentrirte Mineralsäuren zersetzt. Es schmilzt beim Erhitzen und wird zersetzt. Die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C^{28}H^{36}O^{10}$.

Cusparin. Das bittere Princip der ächten Angusturarinde, wird erhalten, indem man die Rinde kalt mit Weingeist auszieht, den Auszug bis auf $\frac{3}{4}$ und darunter abdestillirt und den Rückstand der Frostkälte aussetzt, die gebildeten Krystalle nach dem Auspressen der Mutterlauge mit eiskaltem Wasser und Aether aussüsst, darauf in Weingeist von 0,83 spec. Gew. löst, mit Bleioxydhydrat schüttelt, filtrirt und die Lösung verdunstet.

Es bildet weisse nadelförmige Krystalle, welche in 20 Th. Wasser von 15° und in 9 Th. siedendem Wasser, leichter in Weigeist, nicht in Aether löslich sind. Es schmilzt in gelinder Wärme und wird darin zersetzt. Die wässerige und weingeistige Lösung wird durch Gallustinctur gefällt.

Daphnin. Findet sich in der Rinde aller Daphnearten; erscheint in weissen, durchsichtigen, geruchlosen, säulenförmigen Krystallen, besitzt einen bittern, etwas herben Geschmack. Es ist in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem Wasser, so wie in Weingeist und Aether löslich. Die Lösungen sind neutral, werden nicht durch Metallsalze gefällt.

Elaterin. Das stark brechenerregende bittere Princip von Momordica Elaterium, von ***Morries*** entdeckt und von ***Zwenger*** analysirt. Der Saft wird vollständig abgedampft, der Rückstand so lange mit wasserfreiem Weingeist ausgekocht, bis er nicht mehr gefärbt erscheint, die Lösung filtrirt, bis auf die Hälfte verdunstet und darauf mit Wasser vermischt. Der Niederschlag wird mit Aether ausgewaschen, und aus dem Rückstande durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist das reine Elatrin erhalten. Es krystallisirt in farblosen, glänzenden sechsseitigen Tafeln, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, aber schon in 5 Theilen kaltem und 2 Th. kochendem Weingeist löslich. Die Lösungen reagiren neutral. In rauchender Salpetersäure löst es sich ohne Zersetzung auf, von Salzsäure und anderen verdünnten Säuren wird es nicht aufgenommen, ebenso nicht von Alkalien, von concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt. Es schmilzt in hoher Temperatur und wird zersetzt. Schon $\frac{1}{16}$ Gran bewirkt Erbrechen und Laxiren. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{20}H^{28}O^{5}$ (Ann. der Pharm. XXXXII. 359).

Ergotin hat ***Wiggers*** ein extractartiges Präparat aus dem Mutterkorn (Secale cornutum) genannt, worin das wirksame Princip dieses letztern enthalten sein soll. Das zerstossene Mutterkorn wird zuerst mit Aether ausgezogen und dann mit Weingeist ausgekocht. Die weingeistige Flüssigkeit wird verdunstet und der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, welches das Ergotin nicht löst. Im vollkommen trockenen Zustand stellt es ein braunrothes, beim Erwärmen eigenthümlich riechendes, bitterlich schmeckendes Pulver dar, welches in Wasser und Aether unlöslich ist, von Weingeist und alkalischen Flüssigkeiten aber gelöst wird. (Ann. der Pharm. I. 171.)

Fraxinin, von ***Keller*** aus der Rinde von Fraxinus excelsior dargestellt. Die Rinde wird mit heissem Wasser ausgezogen, der erhaltene Auszug mit Bleiessig gefällt, darauf filtrirt, aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, abermals filtrirt und das Filtrat verdunstet. Das Fraxinin krystallisirt in feinen sechseitigen an der Luft un-

veränderlichen Prismen, welche sich leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Aether lösen. Die Lösung besitzt einen intensiv bittern Geschmack und schillert wie die von Aesculin.

Lactucin. Das bittere Princip des Lactucariums, des eingetrockneten Saftes von Lactuca virosa und sativa, welches erhalten wird, wenn mit einem Messer Einschnitte in die Pflanze gemacht werden. Das fein zerriebene Lactucarium wird mit einem Gemisch aus 19 Th. starkem Weingeist und 1 Th. Essigsäure so lange extrahirt, als dasselbe noch einen bitteren Geschmack annimmt. Die weingeistige Flüssigkeit wird dann mit einem gleichen Volum Wasser vermischt und mit Bleiessig ausgefällt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und die abermals filtrirte Lösung so schnell wie möglich bei 50 bis 60° zur Extractdicke verdunstet. Das Extract wird mit wasserfreiem Weingeist ausgezogen, dann abdestillirt, der Rückstand mit Aether extrahirt, und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das auskrystallisirte Lactucin erscheint in gelblichen Nadeln, welche geruchlos sind, anhaltend bitter schmecken, in 60 bis 80 Theilen kaltem und in weniger warmen Wasser sich lösen. In Weingeist ist es leichter und in Aether schwerer löslich. Es besitzt weder saure noch basische Eigenschaften. Wird die wässerige Lösung von nicht völlig reinem Lactucin auf 60° erhitzt, so wird es zersetzt, wird braun und verliert den bitteren Geschmack. In der Wärme schmilzt es und wird zersetzt, ebenso beim Zusammenbringen mit concentrirten Mineralsäuren (Ann. d. Pharm. XXXII. 85, wo auch die Resultate der von *Walz* unternommenen Analyse des Lactucariums von Lactuca virosa verzeichnet sind).

Columbin. Das bittere Princip der Columbowurzel. Die gestossenen Wurzeln werden mit heissem Weingeist von 0,805 ausgezogen, der Auszug bis auf ⅓ abdestillirt und der Rückstand in einem offenen flachen Gefässe sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen scheidet sich das Columbin aus. Es wird mit Weingeist abgewaschen, dann in heissem Weingeist gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. 1 Pfund Wurzel giebt 2 Drachmen.

Es krystallisirt in schönen, durchsichtigen, vertikalen rhombischen Prismen; ist geruchlos, schmeckt sehr bitter und zeigt weder saure noch alkalische Reaction; es löst sich in 35 Theilen kochendem Weingeist von 0,835 wenig in kaltem Wasser, Weingeist und Aether. Auch von aetherischen Oelen wird es gelöst und von Essigsäure von 1,040 spec. Gewicht in demselben Verhältnisse wie vom kochenden Weingeist, krystallisirt aus der saueren Lösung in regelmässigen Krystallen, schmilzt in der Wärme und wird in höherer Temperatur zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber und später mit dunkelrother Farbe. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{38}H^{32}O^{9}$.

Limonin. Das bittere Princip der Citronen- und Apfelsinenkerne. Die gereinigten, aber nicht geschälten Kerne werden mit Wasser zu einem Teig angestossen, und derselbe mit kaltem Weingeist extrahirt. Die weingeistige Lösung wird verdunstet und heiss filtrirt; nach dem Erkalten scheidet sich das Limonin als weisses krystallinisches Pulver aus.

Es besitzt einen rein bitteren Geschmack, ist in Wasser, Aether und Ammoniakflüssigkeit sehr schwer löslich, leichter aber in Weingeist und Essigsäure und am leichtesten in reiner Kalilauge. Aus der essigsauren Lösung wird es leicht in Krystallen gewonnen, die keine Spur von Essigsäure enthalten. Es ist nicht flüchtig, kann aber eine Temperatur von + 240° ertragen, ohne zersetzt zu werden. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit bluthrother Farbe gelöst, Wasser scheidet es wieder unverändert aus. Die Zusammenzetzung entspricht der empirischen Formel $C^{42}H^{56}O^{18}$ (Ann. der Pharm. LI. 338).

Pikrolichenin. Von *Alms* in der Variolaria amara, einer durch bitteren Geschmack ausgezeichneten Flechte, entdeckt. Die Flechte wird mit Weingeist ausgekocht, von dem erhaltenen Auszug der Weingeist zu ¾ abdestillirt, und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach mehreren Wochen ist das Pikrolichenin herauskrystallisirt; die Krystalle werden von der dicken, aus Harz etc. bestehenden Masse durch verdünnte kohlensaure Kalilösung befreiet, durch mehrmaliges Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt.

Es stellt im reinen Zustande ungefärbte, durchsichtige, an der Luft beständige, sehr flache vierseitige Doppelpyramiden dar, ist geruchlos und von intensiv-bitterem Geschmack, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether zu sauer reagirenden Flüssigkeiten. Durch Mineralsäuren wird es nur schwierig, leicht dagegen durch kaustische Alkalien zersetzt (Ann. d. Pharm. 1. 61).

Populin. Neben Salicin in der Rinde von Populus tremula, alba und graeca enthalten. Die Rinde wird mit Wasser ausgekocht, die Abkochung mit Bleiessig gefällt, aus dem Filtrat das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt, abermals filtrirt, das Filtrat durch Verdunsten concentrirt und an einem kalten Orte zum Auskrystallisiren des Salicins hingestellt. Scheidet sich kein Salicin mehr aus, so wird eine concentrirte Lösung von kohlensau-

rem Kali zugesetzt, wodurch das Populin gefällt wird. Es wird zwischen Löschpapier ausgepresst und durch Auflösen in kochendem Wasser und abermaliges Krystallirenlassen gereinigt. Es kann auch aus den Blättern von Populus tremula, welche kein oder nur Spuren von Salicen enthalten, gewonnen werden.

Es bildet ein farbloses, voluminöses, aus kleinen nadelförmigen Krystallen bestehendes Pulver, welches mehr denn 1000 kaltes und nur 70 Theile kochendes Wasser zur Lösung bedarf. Auch in kochendem Weingeist ist es ziemlich leicht löslich. Es besitzt einen bittersüsslichen Geschmack, schmilzt in der Wärme und wird in höherer Temperatur zersetzt. Verdünnte Mineralsäuren vermehren die Löslichkeit in Wasser, concentrirte zersetzen es.

Quassin, das krystallisirbare bittere Princip des Holzes von Quassia amara und excelsa, wird nach *Wiggers* auf folgende Weise erhalten. Das zerkleinerte Holz wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, das Decoct filtrirt und auf $\frac{3}{4}$ des Gewichts vom angewandten Holze verdunstet. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit gelöschtem Kalk vermischt und nach einigen Tagen das Ganze filtrirt. Das Filtrat wird fast bis zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit Weingeist von 80° ausgezogen, und dann der Weingeist abdestillirt. Das zurückgebliebene Extract wird in wasserfreiem Weingeist gelöst, und die Lösung mit Aether vermischt, wodurch eine braune Masse abgeschieden wird. Das Auflösen mit Weingeist und Fällen mit Aether wird so oft wiederholt, bis nach der Verdunstung des Aethers das Quassin bei Zusatz von wenig Wasser in reinen Krystallen zurückbleibt. Acht Pfund Holz geben nur 1 Drachma.

Es bildet sehr kleine, weisse undurchsichtige Krystalle, ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt ausserordentlich bitter, bedarf über 200 Theile kaltes Wasser zur Lösung; durch Säuren, und leicht lösliche organische Stoffe wird aber die Löslichkeit sehr vermehrt. Das beste Lösungsmittel ist wasserfreier Weingeist; aus dieser Lösung scheidet es sich aber beim Verdunsten nicht in Kystallen aus, wenn nicht zuvor etwas Wasser zugesetzt worden. Es schmilzt in der Wärme und wird in höherer Temperatur zersetzt. Gerbsäure bringt in der wässerigen Lösung einen Niederschlag hervor (Ann. d. Pharm. XXI. S. 40).

Quercin, ein in der Rinde von Quercus Robur, jedoch nur in geringer Menge, enthaltenes krystallisirbares bitteres Princip, welches von *Gerber* zuerst dargestellt worden. Die Rinde wird mit Wasser, welches $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure enthält, ausgekocht, die Abkochung mit Kalkmilch versetzt, und der aufgelöste Kalk durch kohlensaures Kali niedergeschlagen. Die klar filtrirte Flüssigkeit wird bis zur Consistenz eines dünnen Extracts verdunstet dann mit 80 procentigem Weingeist ausgezogen, der Weingeist abdestillirt und der Rückstand einige Tage an einem kalten Orte stehen gelassen. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Es bildet kleine weisse Krystalle, ist geruchlos und von stark bitterm Geschmack in 12 Th. Wasser von 19°, noch leichter in kochendem löslich, in wasserfreiem Weingeist, Aether und Terpentinöl unlöslich. Aus der salzsauren und essigsauren Lösung krystallisirt es ohne Veränderung aus. Von concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure wird es zersetzt. Von Gerbsäure wird die wässerige Lösung nicht gefällt (Arch. d. Pharm. XXXIV. 167).

Phloridzin. II. Hauptabschnitt §. 862.

Das Phloridzin ist von *Stass* einer ausführlichen Untersuchung unterworfen worden; es ist darin dem Salicin ähnlich, dass es unter der Mitwirkung von verdünnten Mineralsäuren in Zucker und einen neuen Körper, Phloretin, zerfällt. In seinem Verhalten zum Ammoniak und zum Sauerstoff gleicht es dem Orcin; es werden Ammoniak und Sauerstoff incorporirt, und das Phloridzin in einen eigenthümlichen Farbestoff, das Phloridzeïn verwandelt.

Salicin. Vgl. II. Hauptabschnitt §. 858.

Neuerdings hat ***Piria*** das Salicin einer wiederholten Untersuchung unterworfen, woraus fast unzweifelhaft hervorgeht, dass es eine gepaarte Verbindung aus Zucker und einem eigenthümlichen krystallisirbaren Körper, welchen er Saligenin nennt. Um es in diese beiden Körper zu zerlegen, reicht es hin, eine wässerige Lösung von Salicin mit etwas Schwefel- oder Salzsäure anzusäuren, bis zum Aufwallen zu erhitzen und dann wieder abkühlen zu lassen. Die Flüssigkeit hat nun die Eigenschaft erlangt, nachdem sie mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und filtrirt worden, Eisenoxydsalze sehr intensiv blau zu färben. Wird die wässerige Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser den Körper, von dem diese Reaction herrührt, auf und hinterlässt ihn nach dem Verdunsten in Gestalt von perlmutterfarbigen Krystallen. Es ist das Saligenin.

Die wässerige Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten Krümelzucker, worein sich der ursprünglich vorhanden gewesene Rohrzucker unter dem Einflusse der Säure umgewandelt hat.

Das Saligenin löst sich in 15 Th. Wasser von 22°, viel mehr in kochendem Wasser. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln wie Eiweisswasser. Aether und Weingeist lösen es sehr leicht. Verdünnte Säuren verwandeln es in der Wärme sehr schnell in Saliretin um, einen in Wasser und Ammoniak unlöslichen, in Alkohol, Aether und fixen Alkalien lös-

lichen Körper, dessen Zusammensetzung von der des Saligenins durch ein Minus an Wasserbestandtheilen sich unterscheidet. Das Saligenin ist nämlich $= C^{14}H^{16}O^4$, das Saliretin $= C^{14}H^{12}O^2$ (also gleich dem Bittermandelöl), das Salicin ist $= \underbrace{C^{14}H^{16}O^4}_{\text{Saligenin}} + \underbrace{C^{12}H^{20}O^{10}}_{\text{Zucker}}$. — Diese leichte Umwandelbarkeit des Saligenins ist Ursache, dass es sich nach der obigen Weise nicht gut darstellen lässt, indem man die secundäre Bildung einer ziemlich grossen Menge Saliretin nicht vermeiden kann. Ein besseres Mittel bietet das Synaptas (der eigenthümliche albuminartige Körper in den Mandeln) dar: schüttelt man 50 Theile fein gepulvertes Salicin mit 200 Th. destillirten Wassers und 3 Th. des nach *Robiquet* bereiteten Synaptases in einer Flasche und erwärmt die Flüssigkeit im Wasserbade bis auf 40°, so verwandelt sich das Salicin in dem Maasse als es sich auflöst, in 6 – 12 Stunden vollständig in Krümelzucker und Saligenin, wovon ein grosser Theil aus der Flüssigkeit schon in kleinen Rhomboëdern anschiesst. Der Rest kann durch Aether ausgezogen werden, welcher im freiwilligen Verdunsten eine in grossen perlmutterfarbenen Tafeln krystallisirte Masse zurücklässt. Durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren wird es gereinigt. Anstatt des Synaptases könnte man auch eine Emulsion von süssen Mandeln anwenden, allein der Aether zieht aus dieser fettes Oel auf, und andererseits erschwert das Casein der Mandeln die Trennung der aetherischen Flüssigkeit.

Unterwirft man das Salicin der Einwirkung eines kräftig oxydirenden Körpers (z. B. Chromsäure, vgl. a. a. O. Anmerk.), so verwandelt sich das darin enthaltene Saligenin in spirylige (salicylige) Säure oder Spiräasäure, welche mit der Benzoësäure isomerisch ist, während der Zucker in Kohlensäure und Ameisensäure zerlegt wird. Ist dagegen das oxydirende Medium zwar stark genug, das Saligenin zu zersetzen, z. B. stark verdünnte Salpetersäure, aber nicht den Zucker, so verbindet sich dieser mit der spiryligen Säure zu einem neuen gepaarten Körper, welchen *Piria* Helicin genannt hat. Mit concentrirter Salpetersäure wird Stickoxyd und Kohlensäure entwickelt, während endlich Pikrinsalpetersäure zurückbleibt.

Der Einwirkung von Chlor ausgesetzt, verliert das Salicin allmälig 1, 2 und 3 Aeq. Wasserstoff, während 1, 2 und 3 Aeq. Chlor an dessen Stelle treten, und die Körper entstehen, welche *Piria* Chlor-, Bichlor- und Perchlorsalicin genannt hat, und welche unter Einwirkung von Synaptasganz dieselbe Zerlegung erleiden, wie Salicin, nur dass anstatt gewöhnlichen Saligenins entsprechende chlorhaltige Körper entstehen. Dem Chlor ähnlich verhält sich Brom.

Wird nach *Hoffmann* Salicin und chlorsaures Kali in siedendem Wasser gelöst und der Flüssigkeit in kleinen Portionen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, so nimmt die Mischung eine tief orangegelbe Farbe an; es entwickelt sich eine grosse Menge Kohlensäure, während sich Krystalle von Chloranil ($C^{12}Cl^3O^4$) ausscheiden, welches ebenfalls aus dem Saligenin entsteht.

Santonin. Das Santoninbitter wurde gleichzeitig von *Kahler* und *Alms* entdeckt in den Blumenspitzen mehrerer Arten Artemisia, namentlich A. santonica und judaica, einem Gemenge von Blüthen, Blumenknospen und unreifem Saamen, welches unter dem Namen Wurmsaamen (Sem. Cinae) im Handel vorkommt. Es wurde später von *H. Trommsdorff* näher untersucht und von *Liebig* und *Ettling* analysirt. Man verbindet die Bereitung desselben am besten mit der des ätherischen Oels.

Acht Pfund gröblich gestossenen Saamens werden in einer Destillirblase mit einer hinreichenden Wassermenge übergossen und der Destillation unterworfen, so lange als noch etwas Oel überzugehen scheint. 1 Pfund reiner Saamen liefert 4 Scrupel bis 2 Drachmen. Es ist blassgelb oder fast farblos, von durchdringendem Geruch nach dem Saamen und bitterlich campherartigem Geschmack, leichter als Wasser, enthält Sauerstoff.

Zu dem Rückstande in der Blase wird nun 2 Pfund Kalkhydrat eingerührt, das Ganze abermals $\frac{1}{4}$ Stunde hindurch im Kochen erhalten, darauf auf ein Sieb gegossen und nach Ablauf der Flüssigkeit ausgepresst. Der Rückstand wird nochmals mit Wasser angerührt, wieder ausgekocht und ausgepresst. Die vereinigten Flüssigkeiten werden bis auf 12 bis 16 Theile verdunstet, darauf mit gleichviel höchst rectificirtem Weingeist vermischt und das Gemisch 24 Stunden hingestellt. Darauf wird es klar colirt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure behutsam neutralisirt, damit das in dem freien Kalk aufgelöste Harz niederfalle, dann von dem harzigen Bodensatze abgegossen, nochmals Salzsäure bis zur merklichen sauren Reaction zugefügt, das ganze aufgekocht und nun durch 48 Stunden ruhig hingestellt. Die noch unreinen Krystalle werden durch Auflösen in heissem Weingeist von 80% und Umkrystallisiren gereinigt.

Es krystallisirt in plattgedrückten sechsseitigen Säulen, in rectangulären Tafeln und federartigen farblosen Krystallen, welche am Sonnenlichte gelb werden und dabei mit Heftigkeit zerspringen; durch Wiederauflösen und Umkrystallisiren werden sie wieder weiss. Es ist

geruchlos, schwach bitter, bedarf 4- bis 5000 Theile kochendes Wasser zur Auflösung, aber nur 43 Weingeist von 0,834 spec. Gewicht bei 17° Temperatur; in heissem Weingeist ist es sehr leicht löslich, minder löslich in Aether, wovon es in der Kälte 75 Th. bedarf. Verdünnte Säuren vermehren die Löslichkeit in Wasser wenig, sehr aber die Alkalien, besonders in der Siedehitze. Es geht mit ihnen krystallisirbare Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein. In der Wärme schmilzt es und sublimirt auch zum Theil unzersetzt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{30}H^{36}O^{5}$ (Ann. d. Pharm. XI. 190. 208).

Smilacin, auch Parillin und Salsaparin genannt, ist der in der Wurzel von Smilax Sarsaparilla enthaltene krystallisirbare Bitterstoff, welchen man erhält, wenn man die Wurzel mit höchst rectificirten Weingeist und in der Siedehitze auszieht, die erhaltene Tinctur bis auf $\frac{1}{3}$ abdestillirt und den Rückstand durch mehrere Tage sich selbst überlässt. Die gebildeten Krystalle werden dann durch wiederholtes Auflösen in heissem Weingeist und Umkrystallisiren gereinigt.

Es ist weiss, pulverförmig, krystallinisch, in kaltem Wasser unlöslich, in kaltem Weingeist schwer löslich, leichter in Aether und kochendem Weingeist. Säuren vermehren die Auflöslichkeit in Wasser sehr, aus der salzsauren Lösung wird es beim Erkalten und freiwilligem Verdunsten in seidenglänzenden Krystallen gewonnen. Die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C^{18}H^{30}O^{6}$ (Ann d. Pharm. XV. 74). — Mit dem Smilacin soll nach *Buchner* das aus der China nova von *Winkler* dargestellte Chinovabitter identisch sein.

An die neutralen Bitterstoffe schliessen sich die sogenannten kratzenden Extractivstoffe an, welche aber, wegen ihrer Löslichkeit in Wasser, noch weniger allgemein in reiner krystallinischer Form darstellbar sind. Dahin gehören unter anderen: das Senegin aus der Wurzel von Polygala Senega; das Saponin aus der Wurzel von Saponaria officinalis und Gypsophila Struthium; das Atharnithin oder Cyclamin aus der Wurzel von Cyclamen europaeum.

§. 65.

Die Gruppe der Alkohole.

Die Alkohole sind ausschliesslich Entmischungsproducte organischer Körper und werden fertig gebildet in keinem organisirten Körper angetroffen. Wir kennen gegenwärtig mit Sicherheit deren vier, nämlich den Weinalkohol, den Holzalkohol, den Amyl- oder Fuselalkohol und den Wallrathalkohol. Der Wein- u. Amylalkohol sind Entmischungsproducte des Zuckers, der Holzalkohol ist ein Entmischungsproduct des Holzes, der Wallrathalkohol ist ein Entmischungsproduct des Wallrathfettes (vgl. S. 92). Sie sind, mit einziger Ausnahme des Letzteren, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und behalten auch diesen flüssigen Zustand in sehr niederer Temperatur bei, in höherer Temperatur verdampfen sie unverändert. Die Dämpfe sind leicht entzündlich. Ganz besonders sind aber die Alkohole durch ihre chemischen Verhältnisse charakterisirt.

Sie sind aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, letzterer ist aber bei keinem in hinreichender Menge vorhanden, um mit dem vorhandenen Wasserstoff Wasser zu erzeugen. Sie enthalten in 1 Aeq. stets 2 Aeq. Sauerstoff, nämlich:

Weinalkohol $= C^{4}H^{12}O^{2}$
Holzalkohol $= C^{2}H^{8}O^{2}$
Amylalkohol $= C^{10}H^{24}O^{2}$
Wallrathalkohol $= C^{32}H^{68}O^{2}$

Durch geeignete Mittel können den Alkoholen diese 2 Aeq. Sauerstoff mit der zur Wasserbildung hinreichenden Menge Wasserstoff in Form von Wasser entzogen und dieselben dadurch in 4 polymerische Kohlenwasserstoffe von

gleicher procentischer Zusammensetzung, aber durchaus abweichenden physikalischen und chemischen Eigenschaften verwandelt werden, nämlich:

Holzätherin oder Methylen = C^2H^4
Weinätherin oder Aethylen = C^4H^8
Fuselätherin oder Amylen = $C^{10}H^{20}$
Wallrathätherin oder Ceten = $C^{32}H^{64}$

Unter den geeigneten Verhältnissen nimmt 1 Aeq. Alkohol 4 Aeq. Sauerstoff auf und verwandelt sich in 1 Aeq. Säure und 3 Aeq. Wasser, nämlich:

$$C^2H^8O^2 + 4\,O = \overset{\text{Ameisensäure}}{C^2H^2O^3} + 3\,H^2O$$

$$C^4H^{12}O^2 + 4\,O = \overset{\text{Essigsäure}}{C^4H^6O^3} + 3\,H^2O$$

$$C^{10}H^{24}O^2 + 4\,O = \overset{\text{Baldriansäure}}{C^4H^{18}O^3} + 3\,H^2O$$

$$C^{32}H^{68}O^2 + 4\,O = \overset{\text{Aethalsäure}}{C^{32}H^{62}O^3} + 3\,H^2O$$

Bei beschränktem Sauerstoffzutritte werden nur 2 Aeq. Sauerstoff aufgenommen und 2 Aeq. Wasserstoff treten in Form von Wasser aus; das Zurückbleibende wird Aldehyd genannt, nämlich:

$$\overset{\text{Weinalkohol}}{C^4H^{12}O^2} + 2\,O = \overset{\text{Weinaldehyd}}{C^4H^8O^2} + 2\,H^2O$$

$$\overset{\text{Fuselalkohol}}{C^{10}H^{24}O^2} + 2\,O = \overset{\text{Fuselaldehyd}}{C^{10}H^{20}O^2} + 2\,H^2O$$

In Berührung mit höchst concentrirter Schwefelsäure werden sie gleichmässig zersetzt, die Hälfte des Sauerstoffs tritt in Verbindung mit der zur Wasserbildung hinreichenden Wasserstoffmenge in Form von Wasser, welches einen Theil von der Säure in vollkommen gewässerte Schwefelsäure verwandelt, aus, während der Rest mit einem anderen Theile Schwefelsäure sich zu einer gepaarten Schwefelsäure verbindet, deren Sättigungscapicität halb so gross ist, als die der darin enthaltenen Säure, nämlich:

$$\overset{\text{Holzalkohol}}{C^2H^8O^2} + \overset{\text{Conc. Schwefels.}}{3\,H^2OSO^3} = \overset{\text{Holzaether-Schwefels.}}{H^2O\,(C^2H^6O\,2\,SO^3)} + \overset{\text{Dreifach gew. Schwefels.}}{SO^3\,3\,H^2O}$$

$$\overset{\text{Weinalkohol}}{C^4H^{12}O^2} + \overset{\text{Conc. Schwefels.}}{3\,H^2OSO^3} = \overset{\text{Weinaether-Schwefels}}{H^2O\,(CH^{10}O\,2SO^3)} + \overset{\text{Dreifach gew. Schwefels}}{SO^3\,3\,H^2O}$$

$$\overset{\text{Amylalkohol}}{C^{10}H^{24}O^2} + \overset{\text{Conc. Schwefels.}}{3\,H^2OSO^3} = \overset{\text{Fuselaether-Schwefels.}}{H^2O\,(C^{10}H^{22}O\,2SO^3)} + \overset{\text{Dreifach gew. Schwefels.}}{SO^3\,3\,H^2O}$$

$$\overset{\text{Wallrathalkohol}}{C^{33}H^{68}O^2} + \overset{\text{Conc. Schwefels.}}{3\,H^2OSO^3} = \overset{\text{Wallrathaether-Schwefels.}}{H^2O\,(C^{32}H^{66}O\,2\,SO^3)} + \overset{\text{Dreifach gew. Schwefels}}{SO^3\,3\,H^2O}$$

Durch Neutralisation mit anorganischen Basen kann der basische Paarling nicht abgeschieden werden, sondern derselbe geht in die Salzverbindung mit ein und giebt dadurch zur Entstehung einer eigenthümlichen Art von Doppelsalzen Veranlassung, in denen der Paarling die eine Base darstellt, und demgemäss als ein basisches organisches Oxyd sich betrachten lässt, nämlich:

Aethyloxyd = $(C^4H^{10})\,O$ oder = AeO
Methyloxyd = $(C^2H^6)\,O$ oder = MeO
Amyloxyd = $(C^{10}H^{22})\,O$ oder = AmO
Cethyloxyd = $(C^{32}H^{66})\,O$ oder = CeO

Das organische Oxyd kann noch auf andere Säuren übertragen werden, wodurch mehrere Arten von gepaarten Säuren von ähnlichem Verhalten hervorgerufen werden. Sehr häufig ist es auch möglich, Verbindungen des basischen Paarlings mit 1 Aeq. Säure zu gewinnen, welche dann neutral sind und die sogenannten zusammengesetzten Aetherarten constituiren. In vielen Fällen gelingt es, die neutrale und die saure Verbindung, in anderen nur die saure, in noch anderen nur die neutrale zu erhalten. So sind von den Verbindungen mit Essigsäure nur die neutralen bekannt, nämlich:

Weinessigäther oder essigs. Aethyloxyd $= C^4H^{10}O + C^4H^6O^3$ oder $AeO + AcO^3$

Holzessigäther oder essigs. Methyloxyd $= C^2H^6O + C^4H^6O^3$ oder $MeO + AcO^3$

Fuselessigäther oder essigs. Amyloxyd $= C^{10}H^{22}O + C^4H^6O^3$ oder $AmO + AcO^3$

Von den Verbindungen mit Schwefelsäure sind mit Aethyloxyd die neutrale und die saure, mit den übrigen nur die sauren bekannt.

In Berührung mit Wasser werden diese Verbindungen, sowohl die sauren, als auch die neutralen, mehr oder weniger leicht in Säure und Paarling zerlegt, welcher letztere im Moment seines Entstehens Wasser assimilirend sich wieder in den Alkohol umwandelt, aus dem er hervorgegangen. Indess gelingt es auch, den Paarling ausser Verbindung mit anderen Körpern zu erhalten, aber umgeformt zu einem neutralen Körper, welcher Aether genannt wird, nämlich:

Weinäther $= C^4H^{10}O$
Holzäther $= C^2H^6O$
Amyläther $= C^{10}H^{22}O$

Der Sauerstoff des organischen Oxyds kann mit Schwefel, Chlor, Jod, Brom und Cyan ausgetauscht werden, wodurch binäre Verbindungen, ähnlich den Haloidsalzen, entstehen, nämlich Chlor-, Jod-, Brom-, Cyan- und Schwefeläthyl u. s. w.

Das Schwefelaethyl verbindet sich mit Schwefelwasserstoff nach Art einer Schwefelbase. Diese Verbindung verhält sich gegen organische basische Oxyde wie eine Säure und veranlasst sogleich die Bildung von Wasser und einem Doppel-Sulfuret. Sie wurde vom Entdecker, *Zeise*, Mercaptan (von Mercurium captans, weil es mit grosser Heftigkeit auf Quecksilberoxyd einwirkt), von Andern Aetherschwefelwasserstoffsäure genannt. *Berzelius* nennt sie Aethyl-Sulfhydrat $= AeS + H^2S$.

Eine Verbindung noch merkwürdigerer Art ist diejenige, welche das Aethyloxyd, und ebenso das Methyloxyd, ohne seinen Sauerstoff mit Schwefel auszutauschen, mit dem Kohlenstoffsulfid eingeht, und sich als eine gepaarte Sulfokohlensäure verhält, deren Paarling ein basisches Oxyd ist, nämlich $= AeO2CS^2$ und im hydratischen Zustande $= H^2O + AeOCS^2$, welches Wasser durch eine fixe Basis ausgetauscht werden kann, wodurch Doppelsalze aus einer Sulfosäure und zwei Sauerstoffbasen entstehen. *Zeise*, der Entdecker dieser Verbindung, nannte sie Xanthogensäure, weil sie mit Kupferoxydul eine schöne gelbe Verbindung eingeht. *Mitscherlich* nennt sie Aetherschwefelkohlenstoffsäure, *Berzelius* Aethyloxyd-Bisulfocarbonat $= AeOCS^2 + H^2OCS^2$.

Nicht minder merkwürdig ist endlich noch der mit Chlorkohlenoxyd gepaarte Kohlensäureäther, von *Berzelius* kohlensaures Aethyloxyd-Chlorkohlenoxyd genannt ($AeOCO^2 + COCl^2 = C^6H^{10}O^4Cl^2$), welcher erhalten wird, wenn man Kohlenacichloridgas (Phosgengas), $CO^2 + CCl^2$, in absoluten Alkohol leitet ($C^4H^{12}O^2 + 2\ COCl = H^2Cl + C^6H^{10}O^4Cl^2$), und die entstandene ätherartige Verbindung über Bleioxyd und Chlorcalcium rectificirt. Bringt man diesen Körper mit Aetzammoniak zusammen, so erhält man durch Destillation des salmiakhaltigen Rückstandes der abgedampften Flüssigkeit das Urethan ($C^6H^{30}O^4Cl^2 + 2N^2H^6 = N^2H^8Cl^2 = C^6H^{14}N^2O^4$), eine krystallinische, wallrathähnliche Masse, die

bei 100° schmilzt, bei 180° unzersetzt sich verflüchtigt und in Weingeist löslich ist. Es kann als eine Verbindung von 2 Aeq. Kohlensäure-Aether mit 1 Aeq. Harnstoff angesehen werden, daher der Name, besser aber noch als mit Carbamid (CON^2H^4) gepaarter Kohlenstoffsäureäther ($C^4H^{10}OCO^2$), sowie Oxamethan mit Oxamid gepaarter Oxalsäureäther ist. Sowie man letztere Verbindung auch Aetheroxamid nennt, kann das Urethan auch Aethercarbamid genannt werden.

Von den im Vorhergehenden genannten Körpern sind, ausser den im nächsten §. näher erwähnten Alkoholsäuren, nachstehende von speciellem pharmaceutischen Interesse:

1. Der Weinalkohol. Vgl. II. Hauptabschnitt §. 897 u. ff.
2. Die Aetherschwefelsäure als Gemengtheil der Mixtura sulfurico-acida. Vgl. a. a. O. §. 747 u. ff.
3. Der Weinäther. Vgl. a. a. O. §. 158.
4. Der Wein-Essigäther, Vgl. a. a. O. §. 164.
5. Der Wein-Salpeteräther als Bestandtheil des versüssten Salpetergeistes. Vgl. a. a. O. § 883.
6. Das Chloräthyl als Bestandtheil des versüssten Salzgeistes. Vgl. a. a. O. §. 879.
7. Das Aldehyd als Gemengtheil der beiden vorhergehenden Präparate. Vgl. a. a. O. §. 892.
8. Der Holzgeist als Gemengtheil des Holzessigs. Vgl. a. a. O. §. 118.
9. Das Formylhyperchlorür oder Chloroform (Chlorätherid von *Mitscherlich*), welches die der Ameisensäure ($C^2H^2O^3$) entsprechende Verbindung des Ameisensäureradicals oder Formyls (C^2H^2) mit Chlor, also $C^2H^2Cl^6$, ist, wurde neuerdings anstatt des Aethers zum Einathmen, um während schmerzhaften chirurgischen Operationen empfindungslos zu machen, in Anwendung genommen. Es war bereits schon früher gegen asthmatische Beschwerden und als antispasmodisches Mittel in Form wässeriger Lösung, in manchen Fällen nicht ohne günstigen Erfolg, versucht worden. Man gewinnt es durch Destillation einer wässerigen Lösung von Chlorkalk mit Weingeist (20 Theile Chlorkalk von mindestens 20 Proc. Chlorgehalt, 50 Theile Wasser, 3 Theile starken Weingeist) und Rectification des vom aufschwimmenden Wasser abgeschiedenen Destillats über Chlorcalcium aus dem Wasserbade. Oder man destillirt, wie zuerst *Bonnet* und neuerdings *Böttger* angegeben, ein Gemeng aus essigsaurem Alkali und Chlorkalk aus einem eisernen Gefässe mit guter Kühlvorrichtung, fällt aus dem Destillat das Chloroform durch Wasser und destillirt die wässerige acetonhaltige Flüssigkeit von Neuem mit Chlorkalk.

Das Chloroform hat ein hohes specifisches Gewicht (1,480), ist nichtsdestoweniger aber doch dünnflüssig und leicht verdampfbar, es siedet schon bei 60° C., ist farblos, von angenehmen ätherischen Geruch und süssem Geschmacke, mit Wasser nicht mischbar, dagegen in Weingeist und Aether in allen Verhältnissen löslich und daraus theilweis durch Wasser abscheidbar. Vor dem Schwefeläther besitzt nach Dr. ***J. H. Simpson***, Professor zu Edinburgh, das Chloroform folgende Vorzüge:

1) Man bedarf weit geringerer Mengen davon, da 100 — 120 Tropfen Chloroform gewöhnlich genügen, zuweilen selbst noch weniger.

2) Seine Wirkung ist weit rascher und vollständiger, und in der Regel anhaltender. Ich habe meistens nach 20 Athemzügen Bewusstlosigkeit eintreten sehen. Daher wird die bei allen derartigen Mitteln eintretende anfängliche Aufregung abgekürzt, oder sie tritt vielmehr nicht ein.

3) Das Einathmen und die Einwirkung des Chloroforms ist weit angenehmer, als die des Aethers.

4) Ich glaube, dass in Betracht der geringeren Menge, die nöthig ist, die Anwendung von Chloroform wohlfeiler ist, als die von Aether. Es ist ferner weniger flüchtig und daher findet ein geringerer Verlust statt; auch passt es deshalb besser für warmes Klima (***W. Gregory***).

5) Sein Geruch ist nicht unangenehm, sondern im Gegentheil angenehm; auch haftet der Geruch nicht in dem Grade wie der des Aethers.

6) Da man weniger davon bedarf, so lässt es sich leichter transportiren.

7) Man bedarf keines besonderen Apparates; ein wenig davon auf die innere Seite eines hohlgeformten Schwammes, oder auf ein Taschentuch, das man hierauf über Mund und Nase hält, genügt, um in 1 — 2 Minuten den gewünschten Effect zu erreichen. Zu chirurgischen Zwecken ist es vielleicht am besten, ein Tuch in Form eines Gefässes zu schlagen und den hohlen Theil über die Nase und den Mund des Patienten zu halten. Bei dem ersten bis zweiten Athemzuge hält man es am besten etwa ½ Zoll vom Gesicht und bringt es dann näher.

Zusätze ad 1. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat drei Arten von Weingeist aufgenommen, nämlich:

1. Spiritus Vini alkoholisatus. Nimm trockenes essigsaures Kali (welches zu diesem Zwecke mittelst gereinigten kohlensauren Kali's, anstatt reinen, bereitet sein kann), ein Pfund. Giesse darauf vier Pfund höchst rectificirten Weingeist. Das Gemisch bleibe unter zeitweiligem Umschütteln durch vier und zwanzig Stunden stehen, und werde dann aus dem Wasserbade destillirt, so lange als noch Weingeist übergeht. Bewahre das Destillat in wohlverschlossenen Gläsern auf. Es sei hell, farblos und von einem specif. Gewicht = 0,810 — 813.

Das zurückgebliebene essigsaure Kali ist zu trocknen und zu neuen Destillationen zu verwenden.

2. Spiritus Vini rectificatissimus. Weingeist von 0,840 bis 0,845 spec. Gew. wird mit dem sechszehnten Theile frisch ausgeglüheter und gröblich gepulverter Holzkohlen gemischt, unter zeitweiligem Umschütteln durch einige Zeit hingestellt, darauf abgegossen und aus einer Destillirblase Weingeist von 0,833 bis 0,835 spec. Gewicht abdestillirt. — Es sei hell, farblos, von übelriechendem Fuselöl vollständig frei.

3. Spiritus Vini rectificatus. Nimm höchstrectificirten Weingeist siebenzehn Theile, destillirtes Wasser sieben Theile und mische untereinander. Es sei klar, farblos, von 0,897 bis 0,900 specif. Gewicht.

(Dr. *Rob. Thomson* hat kürzlich eine Methode, ganz kleine Quantitäten Weingeist zu entdecken, bekannt gemacht, welche in Nachfolgendem besteht: Ist die zu prüfende Flüssigkeit gefärbt oder gemengt, so ist sie im Wasserbade zu destilliren, bis ein Drittheil destillirt ist. Enthielt sie Essigsäure oder reagirt sie überhaupt sauer, so muss sie vorher mit kohlensaurem Natron neutralisirt werden. Man werfe dann in das Destillat eine sehr kleine Quantität Chromsäure und schüttele um. Ist die kleinste Quantität Weingeist vorhanden, so wird sich Chromoxyd bilden und der characteristische Geruch nach Aldehyd (vergl. II. Hauptabschnitt §. 892) entwickeln.)

Zusatz ad 2. Zur Bereitung der Mixtura sulphurica acida giebt die Ph Bor. Ed. VI. nachstehende Vorschrift.

Mixtura sulphurica acida: Nimm höchst rectificirten Weingeist drei Unzen, tröpfele allmälig hinzu rectificirte Schwefelsäure eine Unze. Bewahre sie in einem mit Glasstöpsel wohl versehenen Glase auf. Sie sei klar, farblos, von 1,005 bis 1,010 spec. Gewicht.

Zusatz ad 3. Die Ph. Bor. Ed. VI. lässt den Aether und den Aetherweingeist folgendermassen bereiten:

1. Aether: Nimm höchst rectificirten Weingeist fünf Pfund, mische behutsam hinzu rohe Schwefelsäure neun Pfund. Giesse die erkaltete Mischung in eine im Sandbade befindliche tubulirte Retorte, welche davon nur bis zu $\frac{2}{3}$ angefüllt werden darf. Der Tubus der Retorte wird mit einem durchbohrten Korkpfropfen verschlossen, durch welchen ein 2—3 Linien weites, in zwei ungleich lange Schenkel gebogenes Glasrohr gesteckt wird. Der längere, mit einem Hahn versehene Schenkel wird mit einem höchst rectificirten Weingeist enthaltenden Gefässe verbunden, der kürzere aber, den man bis zur Weite einer Linie verengt hat, in die in der Retorte enthaltene Mischung ein wenig eingetaucht. An die Retorte wird eine Vorlage angefügt, welche man durch kaltes Wasser oder Schnee abkühlt, und darauf die Destillation eingeleitet, anfangs bei mässigem, dann stärkerem Feuer, unter allmäligem Zufluss von soviel Weingeist, als der Verminderung der Mischung in der Retorte entspricht. Die Destillation wird fortgesetzt, bis fünfmal soviel Weingeist verbraucht ist, als Schwefelsäure angewandt worden. Anstatt einer Retorte kann auch ein Kolben benutzt werden, dessen Mündung durch einen zweimal durchbohrten und mit zwei Glasröhren versehenen Korkpfropfen verschlossen wird.

Sechs Pfund von dem Destillat mische durch Umschütteln mit zwei Pfund gemeinen Wassers, worin etwas Kalkhydrat eingerührt worden ist, und rectificire aus einer hinreichend weiten Retorte ohne vorherige Abscheidung des Aethers bei sehr gelindem Feuer, bis zwei Pfund überdestillirt sind, oder so lange, als das Destillat ein spec. Gewicht = 0,725 besitzt. Was dann bei fortgesetzter Destillation noch erhalten wird, mische mit gemeinem Wasser und rectificire von Neuem wie zuvor. Der Aether wird in nicht grossen, aber wohl verschlossenen Gefässen an einem kalten Orte aufbewahrt. — Er sei klar, sehr flüchtig, farblos, von starkem Geruche, mit gelblicher russender Flamme verbrennend, in nicht weniger als zehn Theilen Wasser löslich, frei von Säure und von Weinöl und von dem oben angegebenen spec. Gewicht.

2. Spiritus aethereus: Nimm Aether einen Theil, höchst rectificirten

Weingeist drei Theile. Bewahre das Gemisch in wohl zu verschliessenden Gläsern auf. Es sei klar, farblos, und von 0,810 bis 0,815 spec. Gewicht.

ad 4. Zur Bereitung des Essigaethers und des Essigaetherweingeistes giebt die Ph. Bor. Ed. VI. folgende Vorschriften.

1. Aether aceticus: Nimm essigsaures Natron zwanzig Unzen oder soviel als erforderlich, damit nach vollständigem Austrocknen zwölf Unzen übrig bleiben. Nachdem es in eine tubulirte Retorte oder in einen Kolben eingetragen worden, giesse hinzu eine vorsichtig bereitete Mischung aus vierzehn Unzen roher Schwefelsäure und dreizehn Unzen alkoholisirtem Weingeist. Die Destillation geschehe bei gelindem Feuer, bei guter Abkühlung des Recipienten, bis ungefähr zwölf Unzen übergegangen sind. Zu dem Destillate füge essigsaure Kaliflüssigkeit zu, so viel, als zur Abscheidung des Aethers erfordert wird. Diesen rectificire über einer Drachme gebrannter Magnesia bei gelindem Feuer und bewahre in bestens verschlossenen Gefässen auf. — Er sei klar, farblos, von aller Säure frei, kohlensaures Kali werde dadurch nicht befeuchtet, er sei in nicht weniger als sieben Theilen destillirten Wassers löslich und besitze ein spec. Gewicht zwischen 0,885 und 0,890.

2. Spiritus Aetheris acetici. Nimm Essigaether einen Theil, höchst rectificirten Weingeist drei Theile. Bewahre das Gemisch in wohl zu verschliessenden Gefässen auf. Es sei klar, farblos, nicht sauer und von = 0,845 bis 0,850 spec. Gewichte.

ad 5 und 6. Zur Bereitung des versüssten Salz- und Salpetergeistes giebt die Ph. Bor. Ed. VI. folgende Vorschriften.

1. Spiritus Aetheris chlorati: Nimm ausgetrocknetes Chlornatrium sechszehn Unzen, gepulvertes natürliches Manganoxyd sechs Unzen. Nachdem sie in eine Retorte geschüttet worden, füge hinzu eine vorsichtig bereitete Mischung aus zwölf Unzen roher Schwefelsäure und acht und vierzig Unzen alkoholisirtem Weingeist. Man lasse zwei und vierzig Unzen überdestilliren. Das Destillat wird mit drei Drachmen gebrannter Magnesia, oder soviel als zur Neutralisation erforderlich, geschüttelt, dann abgegossen und durch eine abermalige Destillation rectificirt. Bewahre es in wohlverschlossenen kleinen Flaschen auf. — Es sei klar, farblos, nicht sauer und von 0,815 bis 0,820 spec. Gewicht.

2. Spiritus Aetheris nitrosi: Nimm rauchende Salpetersäure drei Unzen. Mische sehr vorsichtig mit vier und zwanzig Unzen alkoholisirtem Weingeist und destillire aus der Retorte bei sehr gelindem Feuer zwanzig Unzen ab. Zu dem Destillate füge eine Drachme gebrannter Magnesia zu und stelle das Gemisch durch vier und zwanzig Stunden bei Seite unter zuweiligem Umschütteln. Dann unterwerfe die abgegossene Flüssigkeit einer neuen Destillation, welche, nach Hinwegnahme der zuerst übergehenden Unze, bei sehr gelinder Wärme bis zur Trockene festgesetzt wird. Das Rectificat bewahre in kleinen ganz angefüllten und wohl zu verschliessenden Gläsern an einem kalten Orte auf. — Es sei klar, fast farblos, von Säure gänzlich frei, obwohl es mit der Zeit leicht säuerlich wird. Das spec. Gewicht sei = 0,820 bis 0,825.

§. 66.

Die Gruppe der Kohlenwasserstoffsäuren.

Die sauren Kohlenwasserstoffverbindungen, d. h. die Säuren, welche ausser Kohlenstoff und Sauerstoff noch Wasserstoff als Bestandtheil enthalten, sind ausnehmend zahlreich, daher um den Ueberblick zu erleichtern, es besonders nützlich ist, sie in einzelne Untergruppen zu sondern, deren Glieder durch gewisse gemeinsame Eigenthümlichkeiten sich auszeichnen. Eine Anordnung dieser Säuren nach dem Radicale ist unthunlich, da diese selbst, wie bereits in §. 25 angeführt, im isolirten Zustande meistens unbekannt sind, und ihre Annahme zur Zeit nur auf hypothetischen Ansichten beruht, ein grosser Theil derselben auch zu den gepaarten Verbindungen gehören dürfte, in denen theils Kohlensäure, theils Oxalsäure oder Ameisensäure der Träger der Sauerheit sein dürfte.

a. Fruchtsäuren.

Die Fruchtsäuren sind besonders in den sauren Früchten enthalten; daher die Benennung. Sie sind ohne Ausnahme natürliche Erzeugnisse und haben bis jetzt weder unmittelbar noch mittelbar dargestellt werden können. Sie enthalten mehr Sauerstoff als zur Wasserbildung mit dem vorhandenen Wasserstoff erforderlich ist. Sie sind in reinem Zustande fest und krystallinisch. Beim Zutritte der Luft erhitzt, schmelzen sie, werden zersetzt, entwickeln entzündliche Dämpfe und hinterlassen Kohle; in verschlossenen Gefässen innerhalb einer begränzten Temperatur erhitzt, werden sie ebenfalls zersetzt und liefern theils flüchtige, theils nicht flüchtige Brenzsäuren. Zur Lösung eines Eisenoxydsalzes zugesetzt, hindern sie die Fällung des Eisenoxyds durch nachherigen Zusatz von Alkali.

Es gehören dahin:

1. Die Weinstein- oder Tartrylsäure

$= C^4H^4O^5$ oder $\overline{T}$ = **825,44** oder **66.**

(Vergl. II. Hauptabschnitt. §. 148 u. ff.)

2. Die Traubensäure oder Paratartrylsäure

$= C^4H^4O^5$ oder $\overline{Uv}$ = **825,44** oder **66.**

(Vgl. a. a. O. §. 151. Anm.)

3. Die Citron- oder Citrylsäure

$= C^4H^4O^4$ oder $\overline{Ci}$ = **725,44** oder **58.**

(Vgl. a. a. O. §. 58. u. ff.)

4. Die Aepfel- oder Malylsäure

$= C^4H^4O^4$ oder $\overline{Ma}$ = **725,44** oder **58.**

(Vgl. a. a. O. §. 87. Anm.)

Zusatz ad 1. Von den oben genannten Fruchtsäuren hat die Ph. Bor. Ed VI. in reinem Zustande nur die Weinsteinsäure aufgenommen und sagt darüber Folgendes:

Acidum tartaricum. In Rinden zusammenhängende Krystalle, farblos, an der Luft unveränderlich, bei mittlerer Temperatur in $1\frac{1}{2}$ Theilen Wasser löslich. Sie sei von Schwefelsäure, doppelschwefelsaurem Kali, Kalk und Metallen frei. — Sie wird in chemischen Fabriken aus gereinigtem Weinstein bereitet.

Durch Erhitzen innerhalb begränzter Temperaturen und ebenso auch mittelst concentrirter Schwefelsäure wird die Weinsteinsäure unter Ausscheidung eines aliquoten Theils des Hydratwassers successiv in Tartral und Tartrelsäure umgewandelt werden. Diese sind als gepaarte Weinsteinsäuren zu betrachten, deren Paarling wasserleere Weinsteinsäure ist, welche in diesem Zustande wie ein neutraler Körper sich verhält. Die Tartralsäure ist $= (C^4H^4O^5)3\,H^2O\overline{T}$, die Tartrelsäure $= (C^4H^4O^5)\,2H^2O\overline{T}$. Durch vorsichtiges Erhitzen der krystallisirten Weinsteinsäure ist es *Frémy* sogar gelungen, die erstere vollständig zu entwässern; sie stellt dann einen amorphen, vollkommen indifferenten Körper dar, welcher in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, bei längerer Berührung mit ersterem aber allmälig das verlorene basische Wasser wieder aufnimmt und sich so in den ursprünglichen sauren Körper wieder umwandelt. Ganz ähnlich verhält sich die Traubensäure. — Diese Verhältnisse sind übrigens durchaus denjenigen analog, welche Phosphorsäure darbietet.

Wird die Weinsteinsäure behutsam bei einer Temperatur zwischen 200 und 300° C. der trockenen Destillation unterworfen, so zerfällt sie zum grossen Theil in Wasser, Kohlensäure und Brenzweinsäure ($2\,C^4H^4O^5 = H^2O + 3\,CO^2 + C^5H^6O^3$) welche überdestillirt. Die Traubensäure giebt unter ähnlichen Verhältnissen Brenztraubensäure, welche anders zusammengesetzt ist, nämlich $= C^6H^6O^5$; es wird daher bei deren Bildung ein Aeq. Kohlensäure weniger erzeugt. Nicht minder merkwürdig verschieden ist auch das Verhalten dieser beiden einander sonst so ähnlichen Säuren gegen das polarisirte Licht, denn während die Traubensäure und ihre Verbindungen ohne Wirkung sind, dreht die Weinsteinsäure die Polarisationsebene um so stärker, je grösser das Aequivalent der mit ihr verbundenen Basis ist. Die

Weinsteinsäure coagulirt die Milch, lässt aber in Wasser gelöstes Eiweiss unverändert. Sie vermehrt nach *C. G. Mitscherlich's* Beobachtungen, in den Magen der Kaninchen injicirt, zunächst die Schleimsecretion beträchtlich, ohne die kleinen runden Zellen der Schleimschicht zu afficiren; die Tunica propria dagegen wird zähe, auf der inneren drüsigen Fläche gelblich mit zahlreichen Blutextravasationen, auf der äussern der Muskelhaut zugewandten weisslich, blutleer, also nicht inflammirt. Auch die Dünndärme, so weit sie von der Säure erreicht wurden, waren weisslich und ohne matus peristalticus, übrigens ganz dem Magen ähnlich afficirt und ebenfalls vielmehr anämisch, als entzündet. Das Blut wird durchaus verflüssigt von bräunlicher oder rother Farbe angetroffen. Diese Blutveränderung scheint die hauptsächlichste Todesursache zu sein. Die Symptome der Vergiftung waren anfangs beschleunigte, bald aber schwächer und immer schwächer werdende Herzbewegung und Respiration, endlich allgemeine Paralyse. Das Gift ist schwächer als Citron- und Oxalsäure; zur Tödtung eines Kaninchens waren drei Drachmen nöthig. Die locale Wirkung auf die Intestinalhaut kommt mit der jener beiden Säuren überein, die Symptome sind jedoch nicht ganz die nämlichen. Von der Application auf die äussere Haut des Menschen ward nichts als ein gelindes Brennen wahrgenommen.

ad 3. Der trockenen Destillation unterworfen, verwandelt sich die Citronsäure in Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton, welche entweichen, und in Aconitsäure (Equisetsäure von *Braconnot*, Citribicsäure $= H^2O + C^4H^2O^3$), welche in der Retorte zurückbleibt, wenn man die Destillation unterbricht, sobald ein ölartiger Körper anfängt überzugehen. — Wird die Destillation fortgesetzt, so geht die Aconitsäure in Brenzaconitsäure (Citricicsäure, Itaconsäure $= H^2O + C^5H^4O^3$) über, destillirt in die Vorlage und erstarrt. Abermals destillirt, verwandelt sie sich in Citraconsäure (Citridicsäure), welche flüssig ist, aber sonst die Zusammensetzung besitzt.

Im reinen Zustande kann die Citronsäure am besten mittelst Kalkwassers von der Wein- und Traubensäure unterschieden werden. Wird nämlich ein wenig von der fraglichen Säure in einigen Tropfen Wasser gelöst mit Kalkwasser übersättigt, so entsteht bei beiden letzteren Säuren eine weisse Trübung, bei Citronsäure aber nicht, sondern erst beim Erhitzen. Aepfelsäure giebt gar keine Trübung, weder in der Kälte noch in der Wärme.

Die Citronsäure macht die Milch coaguliren, ist aber auf Eiweiss ohne Wirkung. Nach den Versuchen von *C. G. Mitscherlich* ist sie ein heftiges Gift, indem schon 2 Drachmen zur Tödtung und eine Drachme zur hohen Gefährdung eines Kaninchens hinreichten. Die Wirkung auf die Intestinalhaut kommt mit der der Klee- und Weinsäure überein; die Dissolution des Blutes unterscheidet sie, wie diese beiden von der Essigsäure, und es ist in dieser Beziehung interressant, dass man den anhaltenden Gebrauch des Citronsaftes gegen Leberanschoppung wirksam gefunden hat. Die Vergiftungssymptome bestanden vornehmlich in Convulsionen, zuerst der Kaumuskeln, dann allgemeiner mit gleichzeitiger spastischer Affection der Respirationsorgane. — Auf die menschliche Haut äusserte die wässerige Lösung keinen Einfluss.

ad 4. In einer Retorte im Oelbade bis 150° C. erhitzt, verwandelt sich das Aepfelsäurehydrat allmählig in Wasser, welches überdestillirt, und in eine feste Masse, welche durch und durch krystallinisch ist, und Fumarsäurehydrat (Paramaleinsäure von *Pelouze*, Lichensäure von *Pfaff*) $= HO + C^4HO^3$ ist. Weiter erhitzt (bei 176—200°) schmilzt diese, verwandelt sich dabei in eine neue Säure, zwar von gleicher Zusammensetzung aber abweichenden Eigenschaften, welche von *Pelouze* den Namen Maleinsäure erhielt, von *Berzelius* Mafursäure genannt wird, und destillirt als solche über.

b. Alkoholsäuren.

Die Alkoholsäuren sind Oxydationsproducte der Alkohole, daher dieser Gattungsname; indem nämlich unter den geeigneten Verhältnissen zu 1 Aeq. Alkohol 4 Aeq. Sauerstoff zutreten, wird ersterer in 3 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Säure verwandelt. Ihre Bildung findet übrigens noch auf mannigfaltige andere Weise statt. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, mit Ausnahme der Aethalsäure (Cetylsäure), ohne Zersetzung flüchtig, entzündlich, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar (Ameisensäure, Essigsäure), oder nicht (Aethalsäure, Baldriansäure). Sie hindern nicht die Fällung des

Eisenoxyds durch Alkalien; die beiden ersteren färben, nach der Neutralisation mit einem Alkali, die Eisenoxydlösung roth.

Es gehören dahin:

1. Die Essig- oder Acetylsäure

$= C^4H^6O^3$ oder $\overline{A} = 637, 92$ oder 51.

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 35. u. ff.)

2. Die Ameisen- oder Formylsäure

$= C^2H^2O^3$ oder $\overline{F} = 462,72$ oder 37.

(Vgl. a. a. O. §. 63.)

3. Die Baldrian- oder Valerylsäure

$= C^{10}H^{18}O^3$ oder $\overline{Va} = 1914,72$ oder 158,8.

4. Die Aethal- oder Cetylsäure

$= C^{32}H^{62}O^4$ oder $\overline{Ce} = 3090,72$ oder 247.

Zusätze ad 1. *Berzelius* führt an, dass die Essigsäure ihrer Zusammensetzung nach auch als eine gepaarte Oxalsäure betrachtet werden könne, deren Paarling C^2H^6 wäre, gleichwie der Paarling in der Chloroxalsäure C^2Cl^6 ist, demzufolge die Einwirkung des Chlors auf die Essigsäure in der Verwandlung des Paarlings von C^2H^6 zu C^2Cl^6 bestehen würde. (Lehrb. I. S. 709. Jahresb. XXV S. 90 und 431.)

Concentrirte Schwefelsäure übt bei gewöhnlicher Temperatur keine zerlegende Einwirkung auf die Essigsäure aus. Lässt man aber Dämpfe von wasserleerer Schwefelsäure durch höchst concentrirte Essigsäure absorbiren, so verwandeln sich beide wechselseitig unter Ausscheidung von Wasserelementen aus der Essigsäure in eine gepaarte Schwefelsäure, deren Paarling $C^4H^4O^2$ darin mit 2 SO^3 verbunden ist. Diese Säure neutralisirt 2 Aeq. Basis, und ist demnach eine gepaarte Schwefelsäure mit neutralem Paarling. Sie ist Schwefelessigsäure und auch Essigschwefelsäure genannt worden, womit aber nur die Entstehungsweise, aber nicht die Zusammensetzung angedeutet ist, da Essigsäure jedenfalls nicht mehr darin enthalten ist.

Die Ph. Bor. Ed. VI. hat mehrere Arten von Essigsäure aufgenommen, nämlich:

a. Höchst concentrirte Essigsäure (Acidum aceticum). Nimm rohes pulverisirtes schwefelsaures Kali dreizehn Unzen, rohe Schwefelsäure sieben und eine halbe Unze. Das Gemisch dampfe zur Trockniss ein, darauf schmelze es bei starkem Feuer. Dieser erkalteten und pulverisirten Masse mische hinzu vollkommen ausgetrocknetes essigsaures Natron zwölf Unzen, die aus ungefähr zwanzig Unzen krystallisirten essigsauren Natrons in gelinder Wärme bereitet sind. Die Destillation geschehe aus dem Sandbade bei gelinder Wärme und gut abzukühlender Vorlage, bis ungefähr sieben Unzen übergegangen sind, welche man in einem gläsernen, mit gläsernem Stöpsel verschlossenen Gefässe aufbewahre. Sie sei klar, farblos, in der Kälte krystallisirend, von brenzlichem Wesen und schwefeliger Säure frei. Spec. Gew. 1,058 bis 1,060 bei $+ 14^0$ R. Sie enthält in 100 Theilen 84 bis 85 Theile wasserfreie Essigsäure.

b. Concentrirter Essig (Acetum concentratum). Nimm esssigsaures Natron (krystallisirtes) drei Pfund (à 12 Unzen), rohe Schwefelsäure zwei Pfund, verdünnt mit einem Pfund gemeinen Wassers. Destillire aus einem gläsernen Gefässe, bis 33 Unzen übergegangen sind. Das Destillat werde mit destillirtem Wasser verdünnt, so dass das spec. Gewicht 1,040 sei, und 1 Unze zur Neutralisation von 3 Drachmen reinem trockenen kohlensauren Kali hinreicht. — Bewahre ihn in gut verstopftem Gefässe auf. Er muss klar, farblos, frei von brenzlichem Wesen und Schwefelsäure sein. In 100 Theilen muss er 25 Theile wasserfreie Säure enthalten.

c. Reiner Essig (Acetum purum loco Aceti destillati). Nimm concentrirten Essig ein Pfund, destillirtes Wasser fünf Pfund. Mische es. Es sei klar und es reichen zwei Unzen hin, um eine Drachme reines, trockenes kohlensaures Kali zu sättigen. (Der destillirte Essig der früheren Pharmakopöe war um ein Drittel weniger stark).

d. Rohe Holzsäure (Acidum pyrolignosum crudum). Eine bräunliche oder braune Flüssigkeit, von brenzlichem Geruche, Essigsäure, Kreosot und noch andere Producte der trockenen Destillation enthaltend. Sie wird aus verschiedenen, vornämlich den härteren Holzarten, durch trockene Destillation bereitet. (Vgl. II. Hauptabschnitt §. 118)

e. Rectificirte Holzsäure (Acidum pyrolignosum rectificatum). Rohe brenzliche Holzsäure wird in eine gläserne Retorte gethan und bei gelindem Feuer destillirt, bis drei Viertheile erhalten worden sind. Man bewahre sie in gut verschlossenen Gefässen auf. — Sie sei von gelblicher Farbe.

f. Roher Essig (Acetum crudum). Ein klare, farblose, oder wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit. Essigsäure und einige andere aus dem Wasser und den zur Bereitung angewandten Materialien abstammende Substanzen enthaltend. Er wird in eigenen Werkstätten aus verschiedenen weinigen Flüssigkeiten oder aus mit Wasser verdünntem höchst rectificirten Weingeist durch saure Gährung bereitet. Er enthalte soviel Säure, dass zwei Unzen davon hinreichen ein Drachme trockenen kohlensauren Kali's vollständig zu neutralisiren, und sei frei von fremden Säuren und Metallen.

C. G. Mitscherlich hat die Essigsäure in zehn Experimenten an Kaninchen versucht, und Resultate erhalten, welche im Wesentlichen die früheren von *Hartwig* und *Orfila* erhaltenen bestätigen. Er fand bei schnell erfolgtem Tode die Schleimschicht und deren Zellen vermehrt; die Säure hatte alle Häute durchdrungen, wie der in der Bauchhöhle bemerkbare Geruch verrieth, und die Blutkügelchen der Capillargefässe der Tunica propria aufgelöst, wie aus der braunen Färbung der letzteren zu schliessen war. Bei langsamer Tödtung war diese Auflösung des Blutes noch auffallender; es extravasirt selbst in die Höhle des Magens, die Tunica propria ist entzündet und erweicht, ja bei wiederholter Injection in den Magen auch theilweis ganz zerstört. Die Wirkung erstreckt sich auch auf die Dünndärme, besonders Duodenum. Die Theile, welche viel Säure getroffen hat, verlieren die pristaltische Bewegung, werden verdickt, weisslich, undurchsichtig. Dass die Säure absorbirt werde, scheint aus dem Geruch und daraus hervorzugehen, dass der eigentlich alkalische Harn darauf neutral oder sauer reagirte, obwohl die Säure selbst nicht nachzuweisen war. Das Blut findet man mehr oder weniger coagulirt, jedenfalls mehr als zufolge anderer Todesart. Der Tod kann ebensowohl zufolge der örtlichen Läsion, als zufolge der Absorption erfolgt sein. Immerhin zeigte sich die Essigsäure als ein bedeutendes Gift, da schon eine Drachme zur Tödtung eines Kaninchens hinreichte, 1 Unze schon in 7 Minuten. Eine halbe Drachme blieb unwirksam. — Ein paar Versuche über die Wirkung der Essigsäure auf die menschliche Haut bewiesen, dass sie die Zellen der Epidermis durchdringt, ohne sie aufzulösen, dann Entzündung und Ausschwitzung erzeugt, welcher nach zehn bis vierzehn Tagen Abschuppung und Regeneration der Oberhaut folgt. Sie coagulirt die Milch, fällt die Auflösung des Chondrins, aber nicht die des Glutins.

Ein eigenthümliches Zersetzungsproduct der Essigsäure in höherer Temperatur ist das Aceton, welches unlängst von England aus unter dem Namen *Hasting's* Naphta als Arzneimittel (bei Kehlkopf- und Luftröhrenschwindsucht, 12—15 Tropfen pr. dosi dreimal täglich mit Thee) empfohlen wurde. Es wird zu solchem Zwecke am zweckmässigsten folgendermassen bereitet:

In einem eisernen Kolben mit tubulirtem Deckel, wie man sie gegenwärtig fast allgemein zur Salmiakgeistbereitung anwendet, wird eine beliebige Menge entwässerten essigsauren Bleioxyds geschüttet, der Deckel mittelst Leinmehlteiges auflutirt, in den Tubus der kurze Schenkel eines zweischenkeligen Rohres eingepasst, dessen längerer Schenkel aber durch den Tubus einer verhältnissmässig kleinen Retorte geführt, auf deren Boden sich etwas Wasser befindet, so dass das Rohr unter diesem Wasser ausmündet. Die Retorte selbst wird mit einer ebenfalls tubulirten Vorlage luftdicht verbunden und aus dieser ein Gasableitungs rohr in eine wasserenthaltende Flasche, welche nicht weiter verschlossen wird, geführt. Die Vorlage selbst wird mit kaltem Wasser und nassen Tüchern umgeben. Nachdem Alles also vorgerichtet, wird mässiges Feuer unter dem Kolben gegeben und diess allmälig vermehrt, bis dauernd Gasblasen durch das Wasser der letzten Flasche entweichen. Das Feuer wird nun in gleicher Stärke unterhalten, so lange als diese Gasentwickelung ohne Vermehrung des Feuers fortdauert. Ist dieses nicht mehr der Fall, so wird das mit dem eisernen Kolben in Verbindung stehende zweischenkelige Rohr gelüftet, was am leichtesten geschehen kann, wenn dieses Rohr aus zwei Stücken besteht, welche mittelst nasser Blase mit einander verbunden sind. Man lässt den Apparat erkalten. In der Vorlage des gläsernen Apparates ist das Aceton enthalten, in der Retorte selbst findet sich nur wenig davon, durch Erwärmung der Retorte im Wasserbade kann aber auch dieser kleine Antheil in die Vorlage übergeführt und das Ganze endlich aus dem Wasserbade über Chlorcalcium rectificirt werden. In dem Kolben ist $\frac{2}{3}$ essigsaures Bleioxyd zurückgeblieben, indem ein Drittheil der Essigsäure in Aceton und Kohlensäure zerlegt wurde.

Das Aceton besitzt in seinem reinsten Zustande einen eigenthümlichen, angenehmen, durchdringenden, flüchtigen Geruch, dem des Holzgeistes etwas ähnlich. Sein Geschmack ist bren-

nend, campherartig; es ist mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar, leicht entzündlich und brennt mit stark leuchtender Flamme, besitzt ein spec. Gew. = 0,792 und siedet bei + 56° C. — Ist das Aceton durch trockene Destillation von essigsaurem Kalk oder Baryt gewonnen worden, so hängt demselben ein höchst widerlicher knoblauchartiger Geruch an, von dem es sich nur sehr schwer befreien lässt. Es rührt derselbe von einem beigemengten secundären Product ölartiger Natur her.

ad 2. Eine interessante und sehr einfache Methode, sehr concentrirte reine Ameisensäure zu gewinnen, ist folgende: Cyanwasserstoffgas, welches auf gewöhnliche Weise mittelst Blutlaugensalzes und mässig verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird, wird in reine Schwefelsäure von 1,632 spec. Gewicht bis zur Sättigung eingeleitet, und die Mischung an einem kühlen Ort in einem mit einem Glasstöpsel verschlossenen, aber keinesweges vollkommen dicht geschlossenen Glase so lange hingestellt, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden, was nach 6—8 Monaten der Fall sein wird. Ist nun dieses geschehen, so setzt man ein wenig Wasser zu der Mischung, giesst dieselbe in eine tubulirte Retorte und destillirt aus dem Sandbade bei gelindem Feuer, so lange das Destillat noch stark sauer reagirt. Letzteres ist concentrirte Ameisensäure, in der Retorte ist schwefelsaures Ammoniumoxyd nebst freier Schwefelsäure enthalten (vgl. II. Hauptabschnitt §. 71.)

Die Ameisensäure bewirkt keine bemerkbare Veränderung weder in Eiweiss- noch in Leimlösung, coagulirt aber Milch augenblicklich. *C. G. Mitscherlich* stellte über die Wirkung der Ameisensäure auf den thierischen Organismus Versuche mit Kaninchen an und erhielt folgende Resultate. Die obere Schleimhaut ward sehr verdickt gefunden, die Zellen wenig verändert. Die Gefässhaut zeigte bräunliche Färbung von dissolvirtem Blute; die Capillargefässe und die Venen waren stark angefüllt und hatten auch Blut vergossen, der Magen war heftig entzündet, und nicht minder der obere Theil des Dünndarms. Die verdünnte Säure hat dieselbe Wirkung nur in schwächerem Grade. Die saure Reaction des Urins, der beim Kaninchen alkalisch zu sein pflegt, lässt auf Resorption schliessen, obwohl das Blut sich sonst wenig verändert zeigt. Die Nieren waren dunkelrothbraun, sehr blutreich, auch der Harn enthielt dissolutes Blut und viele cylindrische Körperchen von Gestalt der bellinischen Röhrchen. Daraus geht hervor, dass diese Säure specifisch auf die Nieren wirkt, wie andere Acria und namentlich die Canthariden. Die Vergiftungszufälle sind ganz anders als bei anderen organischen Säuren; die Thiere werden sehr unruhig, aufgeregt, und erst nach mehreren Stunden tritt Asthemie und unter leichten Krämpfen und Athmungsbeschwerden der Tod ein. Eine halbe Unze einer Flüssigkeit, welche 7 Proc. reine Säure enthielt, tödtete in 21 Stunden und zwei Drachmen machten schon bedeutende Zufälle. Eine solche Lösung äusserte übrigens auf die Haut verschiedener Personen kaum einen anderen Einfluss als leises Brennen, die reine Säure aber erregte schnell den heftigsten Schmerz, Anschwellung und Entzündung, die erst nach Wochen unter Abstossung der Oberhaut sich verlor.

ad 3. Baldriansäure. *Peetz* beobachtete zuerst, dass das über Baldrianwurzel destillirte Wasser sauer reagirt, und glaubte, dass es Essigsäure enthalte. *Grote*, *Brandes*, *Winckler*, vorzüglich aber *Trommsdorff* (Ann. d. Ch. und Ph. VI. 176) erkannten die Eigenthümlichkeit dieser Säure. *Dumas* und dann *Moro* wiesen die Identität der Baldriansäure mit der früher von *Chevreul* als Verseifungsproduct des Oels von Delphinus globiceps entdeckten Phocensäure oder Delphinsäure nach. *Meyer* und *Zenner* fanden sie in der Wurzel von Angelica officinalis neben Angelicasäure. Sie ist ferner ein Entmischungsproduct des Käses und findet sich in mehreren Sorten desselben fertig gebildet vor, wie zuerst *Balard* und später *Lijenko* und *Laskowski* nachgewiesen haben. *Dumas* und *Stass* endlich zeigten, dass sich die Baldriansäure zum Amylalkohol verhält, wie die Essigsäure zum Weinalkohol und die Ameisensäure zum Holzalkohol, und unter ähnlichen Verhältnissen sich daraus erzeuge.

Bereitung. α. aus der Baldrianwurzel: eine beliebige Menge zerschnittener Baldrianwurzel in einer kupfernen Destillirblase mit zinnernem Helm und Kühlrohr mit der zehnfachen Wassermenge übergossen, dünne Kalkmilch bis zur merklichen sauern Reaction zugefügt und darauf ungefähr $\frac{3}{10}$ des Wassers abdestillirt. Das auf dem Wasser aufschwimmende Oel ist säurefreies Baldrianöl, welches dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, wie Terpentinöl. Man lässt den Inhalt der Blase erkalten, giesst dann das Ganze auf ein Sieb, presst aus, zerrührt den Pressrückstand von Neuem mit Wasser, presst abermals und wiederholt dies noch einmal. Die vereinigten Flüssigkeiten werden bis auf die Hälfte eingekocht, darauf in die Blase zurückgegeben, Phosphorsäure bis zur starksauren Reaction zugefügt und nun so lange destillirt, als das Destillat noch merklich sauer reagirt. Letzteres wird mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, darauf bis zur Trockene verdunstet. Das Salz wird in eine tubulirte Retorte, worin sich bereits eine angemessene, d. h.

dem verbrauchten kohlensauren Natron angemessene, Menge wässerige Phosphorsäure befindet, behutsam in kleinen Portionen eingetragen, und die ölige Säure endlich aus dem Chlorcalciumbade abdestillirt.

β. aus Amylalkohol. 1 Theil Fuselöl wird in einem Kolben mit engem Halse mit 10 Theilen eines aus gleichen Theilen gebrannten Kalkes und Kalihydrates bestehenden Gemenges bedeckt. Ist die erste Einwirkung, welche sich durch eine bedeutende Erhitzung kund giebt, beendigt, so wird der Kolben mit einem durchbohrten Pfropfen, durch welchen ein zweischenkeliges Gasableitungsrohr gesteckt ist, dessen äusseres Ende unter Wasser ausmündet, verschlossen und in einem Metallbade zuerst auf 170° und später auf 200° C. einen halben Tag hindurch erwärmt. Es entwickelt sich Wasserstoffgas, während baldriansaures Kali gebildet wird. Dieser Wasserstoff stammt theils aus dem Amylalkohol oder Fuselöl, theils aus dem Hydratwasser des Kali her, dessen Sauerstoff die übrigbleibenden Elemente des Fuselöles in Baldriansäure verwandelt, nämlich:

Amylalkohol		Kalihydrat		Baldriansaures Kali		Wasserstoff
$C^{10}H^{24}O^{2}$	+	$H^{2}OKO$	=	$KOC^{10}H^{18}O^{3}$	+	$8H$

Hat die Entwickelung von Wasserstoffgas aufgehört, so wird das Gasableitungsrohr hinweggenommen, der Kolben mit einem Pfropfen luftdicht verschlossen und erkalten gelassen. Auf die erkaltete Masse wird Wasser gegossen, so dass sie ganz davon bedeckt wird, darauf behutsam verdünnte Schwefelsäure in angemessener Menge zugefügt und das Ganze endlich der Destillation unterworfen. Das erhaltene Destillat wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit der Flüssigkeit wie im Vorhergehenden verfahren.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Das nach den eben beschriebenen Methoden gewonnene Product ist Baldriansäurehydrat, $H^{2}O + C^{20}H^{18}O^{3}$, eine farblose, dünne, ölige Flüssigkeit von starkem Baldriangeruch, und stark saurem stechendem, ungemein scharfen, widrigen, zuletzt süsslichem Geschmack; bildet auf Papier Oelflecke, welche in der Wärme vollständig verschwinden. Sie lässt sich leicht entzünden und brennt mit weisser russender Flamme. In Weingeist und Aether ist sie in allen Verhältnissen löslich, ebenso in Essigsäure; vom Wasser bedarf sie bei gewöhnlicher Temperatur 30 Theile zur vollständigen Lösung, kann aber $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes Wasser aufnehmen, ohne die ölige Consistenz zu verlieren. Spec. Gew. = 0,937, Siedepunct 175° C., ist bei — 15° noch flüssig.

Für sich erhitzt, verflüchtigt sich die Baldriansäure ohne Zersetzung, erleidet auch in wässeriger Lösung an der Luft keine Veränderung. Salpetersäure greift sie selbst in der Wärme nicht an, durch concentrirte Schwefelsäure wird sie verkohlt; sie löst Brom und Jod in grosser Menge auf, ohne eine Zersetzung zu erleiden, dagegen wirkt Chlor heftig zersetzend ein, und veranlasst die Bildung von Chlorwasserstoff und chlorhaltiger Baldriansäure, d. h. Baldriansäure, worin der Wasserstoff theilweise durch Chlor ersetzt ist.

Baldriansaure Salze. Die Baldriansäure bildet mit den Basen neutrale und saure Salze. Die ersteren besitzen sämmtlich den eigenthümlichen süsslichen Geruch der Säure, nur in schwächerem Grade. Auch ihr Geschmack ist süsslich und erinnert an den Nachgeschmack der Säure. Sie sind theils luftbeständig, theils zerfliesslich; einige verwittern an trockener Luft. Mehrere lassen sich in deutlichen Krystallen darstellen, andere erscheinen als salzige Massen ohne bestimmte Formen. Sie sind meist in Wasser und Weingeist leicht löslich, das Silbersalz ist schwer löslich. Von anderen Säuren, selbst von der Essigsäure wird die Baldriansäure aus ihren Salzen abgeschieden. Destillirt man baldriansauren Kalk mit Kalk, so wird die Säure in Kohlensäure, welche mit Kalk verbunden bleibt, und in einen flüchtigen, farblosen, dünnflüssigen neutralen Körper (Valeron = $C^{9}H^{18}O$) zerlegt. — Als Arzneimittel sind in neuerer Zeit das baldriansaure Zinkoxyd, Eisenoxydul und Chinin in Anwendung gekommen.

c. Aetherisch-ölige Säuren.

Die ätherisch-öligen Säuren sind Oxydationsprodukte gewisser ätherischer Oele und kommen theils fertig gebildet in gewissen Vegetabilien oder vegetabilischen Produkten vor, theils lassen sie sich auch künstlich erzeugen durch einfache Oxydation der betreffenden Oele, welche unter geeigneten Verhältnissen Sauerstoff aufnehmend sich in Säurehydrate verwandeln, z. B.

Aetherisch. Mandelöl						Benzoesäurehydrat
$C^{14}H^{12}O^{2}$	+	$2O$	giebt	$H^{2}O$	+	$C^{14}H^{10}O^{3}$
Zimmtöl						Zimmtsäurehydrat
$C^{18}H^{16}O^{2}$	+	$2O$	giebt	$H^{2}O$	+	$C^{18}H^{14}O^{3}$

Römisch Kümmelöl / Cuminsäurehydrat

$$C^{20}H^{22}O^{2} + 2O \text{ giebt } H^{2}O + C^{20}H^{20}O^{3}$$

Die meisten ätherisch-öligen Säuren enthalten im wasserleeren Zustande, wie die vorhergehenden, in 1 Aeq. 3 Aeq. Sauerstoff und im hydratischen 1 Aeq. Wasser. Die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radicale sind nicht isolirbar und höchst wahrscheinlich gepaarte Verbindungen, ähnlich z. B. der Mandelsäure (§. 141). Sie sind, mit Ausnahme der Nelken- und Spiräasäure, im hydratischen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallinisch, ohne Zersetzung flüchtig, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, ebenso in Weingeist, Aether und ätherischen Oelen. Die mit einem Alkali neutralisirte wässerige Lösung bringt in Eisenoxydlösung einen voluminösen rothen Niederschlag hervor. Geruch und Geschmack sind angenehm aromatisch, letzterer nicht bedeutend sauer.

Es gehören dahin unter anderen:

1. Die Nelkensäure $= H^{2}O + C^{24}H^{30}O^{3}$
2. Die Spiräasäure oder salicylige Säure $= H^{2}O + C^{14}H^{10}O^{3}$
3. Die Benzoësäure $= H^{2}O + C^{14}H^{10}O^{3}$ (II. Hauptabschn. §. 41 u. ff.)
4. Die Zimmtsäure $= H^{2}O + C^{18}H^{14}O^{3}$
5. Die Angelicasäure $= H^{2}O + C^{10}H^{12}O^{3}$
6. Die Cuminsäure $= H^{2}O + C^{20}H^{20}O^{3}$
7. Die Bernsteinsäure $= H^{2}O + C^{4}H^{4}O^{3}$ (a. a. O. §. 131 u. ff.).

Die letztere ist übrigens nur anhangsweise den ätherisch-öligen Säuren hier angereiht, da über die Entstehung derselben aus einem ätherischen Oele keine bestimmte Erfahrungen vorliegen, wohl aber ihre Entstehung aus nicht flüchtigen Fettsubstanzen durch Einwirkung von Salpetersäure fast unzweifelhaft feststeht, und sie sich auch in mehreren Beziehungen wesentlich von jenen Säuren unterscheidet.

Zusätze ad 3. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat allein die auf trockenem Wege durch Sublimation gewonnene Benzoësäure (Flores Benzoës) aufgenommen und giebt zu deren Bereitung nachstehende Vorschrift:

Benzoësäure (Acidum benzoicum). Nimm Benzoë, gröblich pulverisirt, ein Pfund. Streue es gleichmässig auf den flachen Boden einer runden eisernen Pfanne von 8 bis 9 Zoll Durchmesser und 1 — 2 Zoll Tiefe. Ueber die Pfanne spanne man Fliesspapier von loser Beschaffenheit aus, dessen Ränder man durch Stärkekleister mit der Pfanne verbindet. Darauf setze man auf die Pfanne einen nicht mit einer Oeffnung zusammengeklebten Cylinder oder Kegel von dichterem Papier, dessen Ränder an die Wandungen der Pfanne durch Bindfaden festgebunden werden. Die auf solche Weise vorgerichtete Pfanne stelle man auf eine eiserne Platte, die mit einer Schicht Sand bestreut worden, zünde ein gelindes Feuer unter der Platte an, welches gleichmässig 4 bis 6 Stunden unterhalten wird. Das erkaltete Geräth kehre man um, schneide den Bindfaden durch und nehme den Papiercylinder ab, in welchem man die Benzoëblumen finden wird, die man gesammelt in einem gut verstopften Gefässe aufbewahre.

Es seien weisse, beinahe durchsichtige Krystalle von seidenartigem Glanze und angenehmem benzoëartigem Geruch.

Lässt man Dämpfe von wasserleerer Schwefelsäure durch Benzoësäure absorbiren, so entsteht eine gepaarte Schwefelsäure mit neutralem Paarling, $C^{14}H^{8}O^{2}$, aus der Benzoësäure durch Austritt von Wasserelementen entstanden. Ihre Sättigungscapacität ist daher der darin enthaltenen Schwefelsäure entsprechend und ihre Formel $= C^{14}H^{4}O^{2}\ 2SO^{3}$. Die Benzoësalpetersäure enthält auf dieselbe Menge des Paarlings nur 1 Aeq. Salpetersäure.

In Betreff der mit dem Namen Harnbenzoësäure (Hippursäure) bezeichneten gepaarten Benzoësäure (a. a. O. §. 42. Anm.) hat *Dessaignes* kürzlich die interessante Beobachtung gemacht, dass sie sich unter Assimilation von Wasserelementen in Benzoësäure und Leimzucker zerlegen lasse, nämlich

Hippursäure. / Benzoesäure. / Leimzucker.

$$C^{18}H^{16}N^{2}O^{5} + H^{2}O = C^{14}H^{10}O^{3} + C^{4}H^{8}N^{2}O^{3}$$

Diese Zerlegung findet statt, wenn Hippursäure in siedender Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und das Sieden eine halbe Stunde hindurch fortgesetzt wird. Beim Erkalten krystallisirt die Benzoësäure heraus, die davon getrennte Flüssigkeit giebt beim Verdunsten Krystalle von chlorwasserstoffsaurem Leimzucker, woraus letzterer mittelst kohlensauren Bleioxyds isolirt werden kann. Ausserdem ist es ganz neuerdings *Schlieper* gelungen, unter den Producten der vermittelst Chromsäure bewirkten Oxydation des Leimes (S. 94) die Gegenwart von Benzoësäure nachzuweisen. Durch diese beiden Erfahrungen wird es aber unzweifelhaft, dass die im Harn der Menschen und Thiere, besonders der von vegetabilischer Kost sich nährenden, vorkommende Hippursäure ein Umsetzungsgebilde der leimgebenden Gewebe ist.

ad 5. Die Angelicasäure ist nebst Baldriansäure in der officinellen Wurzel von Angelica Archangelica enthalten und kann leicht daraus abgeschieden werden (Ann. der Ch. und Ph. LV. S. 319.). Funfzig Pfund getrocknete Wurzel liefern nahe 3 Unzen. Sie krystallisirt leicht in ziemlich durchsichtigen farblosen Krystallen, welche sauer reagiren, bei 15° C. schmelzen und nach dem Erkalten zu einer glänzenden Masse erstarren. Sie hat einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, siedet bei 190° C. und lässt sich überdestilliren. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen.

ad 7. Die früher als eigenthümliche Säure betrachtete sogenannte Wermuthsäure ist von *Zwenger*, und ebenso die Lactucasäure von *Köhncke* als Bernsteinsäure erkannt worden. Es hat sich ausserdem immer mehr als unzweifelhaft herausgestellt, dass diese letztere zu den allgemeinen Oxydationsproducten der Fette und Wachsarten durch Salpetersäure gehöre. Eine merkwürdige Bildung von Bernsteinsäure ist ausserdem noch die, welche stattfindet, wenn Asparagin inmitten einer faulenden Flüssigkeit sich befindet. Das Asparagin verschwindet, und an dessen Stelle befindet sich in der Flüssigkeit bernsteinsaures Ammoniumoxyd.

Die Ph. Bor. Ed. VI. giebt über die Bernsteinsäure nur nachstehende Mittheilung:

Bernsteinsäure (Acidum succinicum). Weisse, hin und wieder in Rinden zusammenhängende Krystalle, an der Luft unveränderlich, von saurem Geschmack, den Geruch des Bernsteinöls nur schwach aushauchend, im Feuer gänzlich flüchtig, in fünf Theilen (heissem) Wasser und auch in Weingeist löslich. Man bewahre sie in gut verschlossenen Gefässen auf. — Sie wird in den chemischen Fabriken aus dem Bernstein bereitet. Man hüte sich vor unreiner.

Lässt man Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure durch trockene Bernsteinsäure absorbiren und die entstandene flüssige Mischung, von stark abkühlenden Mitteln umgeben, 24 Stunden in wechselseitiger Berührung stehen, so bildet sich eine gepaarte Schwefelsäure von anderer Zusammensetzungsweise als die Essig- und Benzoëschwefelsäure. Der Paarling darin ist nämlich zweifach, der eine ist Bernsteinsäure minus 1 Aeq. Wasserbestandtheile ($C^4H^2O^2$), der andere ist unveränderte, aber wasserleere Bernsteinsäure ($C^4H^4O^3$) und beide zusammen gepaart mit 2 Aeq. Schwefelsäure. 1 Aeq. dieser Säure ist daher $= (C^4H^2O^2 + C^4H^4O^3)\,2SO^3$ und neutralisirt 3 Aeq. Basis. Man hat sie Succin- oder Bernsteinschwefelsäure genannt. — Derselbe neutrale Paarling bildet sich auch, wenn bernsteinsaures Ammoniumoxyd in einem Strom von trockenem Ammoniakgas erhitzt wird. Der hierbei entstehende sublimirbare weisse Körper ist nämlich eine Verbindung dieses Paarlings mit Succinamid $= C^4H^2O^2 + (N^2H^4 + C^4H^4O^2)$. Man hat ihn Bisuccinamid und auch Succinimid genannt. Das Succinamid entsteht, wenn Bernsteinäther mit Aetzammoniak digerirt wird. Es ist in seinem Verhalten dem Oxamid entsprechend. Wird das sogenannte Bisuccinamid in Wasser gelöst und die Auflösung an der Luft verdampfen gelassen, so verwandelt sich der neutrale Paarling $C^4H^2O^2$ durch Assimilation von 2 Aeq. Wasser ($2H^2O$) in Bernsteinsäurehydrat, welches aber dabei das Succinamid als Paarling beibehält. Diese gepaarte Bernsteinsäure ist Succinaminsäure.

d. Fettölige oder fette Säuren.

Die fetten Säuren, welche zuerst *Chevreul* kennen gelehrt, bilden eine an Arten sehr zahlreiche Gruppe von Kohlenwasserstoffsäuren. Sie kommen entweder bereits fertig gebildet in organisirten Körpern vor, oder sie sind Entmischungsprodukte der verschiedenen in diesen vorkommenden Fettkörper, mit denen sie auch das fettige Anfühlen, die Nichtmischbarkeit mit Wasser (die Buttersäure und die Sabadillsäure ausgenommen) und das Hervorbringen von

Fettflecken auf Papier gemein haben, daher der Name. Sie machen in Verbindung mit Alkali den wesentlichen Bestandtheil der Seifen aus. Sie sind in höherer Temperatur ohne Ausnahme flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur fest oder flüssig, in heissem Weingeist oder Aether löslich und ertheilen denselben die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen. Erhitzt, einem brennenden Körper genähert, fangen sie leicht Feuer und brennen dann mit stark leuchtender und russender Flamme fort. In verschlossenen Gefässen erhitzt, werden sie entweder ohne Veränderung verflüchtigt (flüchtige fette Säuren), oder sie werden zersetzt (nicht flüchtige fette Säuren). Die ersteren machen daher auf Papier einen verschwindenden, die letzteren einen bleibenden Fettfleck. Sie sind sehr reich an Kohlenstoff und Wasserstoff und verhältnissmässig arm an Sauerstoff, ihr Aequivalent daher sehr gross. Die Salze (Seifen) mit alkalisch-erdiger, rein erdiger und schwermetallischer Basis sind meist in Wasser unlöslich, die mit rein alkalischer Basis sind in Wasser und Weingeist löslich.

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 863.)

Unter diesen Säuren sind wegen der Häufigkeit ihres Vorkommens besonders wichtig:

1. Die Talg- oder Stearinsäure. $C^{68}H^{132}O^{5} = \overline{St} = 6537{,}5$ im Hydratzustande mit 2 Aeq. Wasser (= 3,4 Proc.) verbunden. Sie wird im Grossen, behufs der Fabrikation von Stearinkerzen, erhalten, indem man Rinder- oder Hammeltalg mit Aetzkalk verseift, die erhaltene Seife mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das abgeschiedene Gemenge zwischen Metallplatten auspresst. Die Oelsäure fliesst grösstentheils ab, und der Rückstand ist fast reine Stearinsäure, woraus durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist vollkommen reines Stearinsäurehydrat gewonnen wird. — Es krystallisirt in weissen glänzenden Nadeln und Blättchen; ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei + 70°, verbrennt wie Wachs, ist in Wasser unlöslich, wird von kochendem Weingeist in jedem Verhältnisse aufgenommen; die Lösung erstarrt beim Erkalten; auch in heissem Aether ist es löslich. Die Stearinsäure verbindet sich mit concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung; durch Salpetersäure, so wie durch Chromsäure wird sie zunächst in Margarinsäure verwandelt. Bei der trockenen Destillation zerfällt sie in Margarinsäure, Wasser, Margaron, ($C^{33}H^{66}O$) nnd Kohlenwasserstoff. Mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Alkali erhitzt, treibt sie die Kohlensäure aus und verbindet sich mit dem Alkali. Die stearinsauren Alkalien zerlegen sich beim Kochen in doppelt-talgsaures Salz, welches sich ausscheidet, während neutrales talgsaures Salz nebst freiem Alkali gelöst bleiben.

2. Margarinsäure $= C^{34}H^{66}O^{3}$ oder $\overline{Mg} = 3252{,}5$, im Hydratzustande mit 1 Aeq. Wasser verbunden. Sie entsteht, wie im vorhergehnden erwähnt, bei der Destillation und Oxydation der Stearinsäure, ganz besonders aber bei der Verseifung des Menschenfettes, Rindstalgs, Schweine- und Gänseschmalzes. Am leichtesten wird sie aus Baumölkaliseife dargestellt, aus welchem das ölsaure Kali durch kalten Alkohol ausgezogen wird; das rückständige margarinsaure Kali löst man in kochendem Alkohol und lässt es daraus krystallisiren; es wird dann weiter wie das talgsaure Kali behandelt.

Das Margarinsäurehydrat ist der Talgsäure sehr ähnlich, aber leichter schmelzbar (bei + 56°) krystallisirt beim Erkalten in weissen, glänzenden, durch einander gewobenen Nadeln. In Wasser ist sie ganz unlöslich, in kochendem Weingeist in jedem Verhältnisse löslich und krystallisirt bei grösseren Mengen Weingeist während des Erkaltens in glänzenden Schuppen heraus. Auch in Aether löslich. Sie lässt sich zum Theil unverändert destilliren, zum Theil wird sie zersetzt, wobei unter Verlust von Kohlensäure Margaron ($C^{33}H^{66}O$) entsteht. Durch Salpetersäure wird sie in Bernsteinsäure und Kohlensäure verwandelt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in drei neue Säuren verwandelt, welche *Frémy*, deren Entdecker, Metamargarinsäure. Hydromargarinsäure und Hydromargaritinsäure, *Berzelius* aber, in Bezug auf ihre Zusammensetzung, piotinige, Unterpiotin- und Piotinsäure genannt hat. Sie sind nämlich $= C^{35}H^{70}O^{3}$, $C^{37}H^{70}O^{4}$ und $C^{35}H^{70}O^{5}$. — Die margarinsauren Salze sind in jeder Beziehung den stearinsauren sehr ähnlich.

3. Die Olein- oder Oelsäure $= C^{36}H^{66}O^{3}$ oder $\overline{Ol} = 3412{,}5$ im Hydratzustand 1 Aeq. Wasser enthaltend. Sie entsteht bei der Verseifung der meisten Fette, insbesondere der

nicht trocknenden fetten Oele (Baumöl, Mandelöl, Butterelain, Gänsefett). Die Kaliseife wird kalt mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei das ölsaure Kali sich auflöst, margarin- und stearinsaures Salz zurückbleibt. Nach dem Verdunsten des Weingeistes wird das ölsaure Salz durch Weinsäure zersetzt. Die Oelsäure erleidet aber durch den Zutritt der Luft sehr leicht Veränderungen, und es ist schwer, sie von den dabei gebildeten fremdartigen Producten vollkommen frei herzustellen. Im vollkommen reinen Zustande stellt das Oelsäurehydrat bei einer Temperatur von + 14° eine ganz wasserhelle, farblose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz dar, die keinen Geruch und keinen Geschmack besitzt, blaues Lackmuspapier nicht röthet, selbst nicht in weingeistiger Lösung. Bei etwa 4° über 0 wird sie starr, und bildet dann eine weisse, krystallinische, sehr harte Masse; oxydirt sich in flüssigem Zustande sehr schnell, nicht aber im festen. Sie lässt sich nicht unverändert destilliren, sondern liefert Kohle, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und die der Benzoësäure in manchen Beziehungen ähnliche, daher früher damit verwechselte Fettsäure ($C^{10}H^8O^3$). In Berührung mit wenig salpetersaurer salpeterigen Säure geht sie ohne Veränderung der Zusammensetzung in Elaidinsäure über, welche erst über + 45° schmilzt.

4. Die Butter- oder Butyrylsäure. $C^8H^{14}O^3$ oder $\overline{Bu} = 988{,}32$ im Hydratzustand 1 Aeq. Wasser enthaltend. Sie findet sich im Harn, im sauren Schweisse, im Magensaft, bildet sich beim Ranzigwerden und beim Verseifen der Butter, beim Faulen des Faserstoffs, endlich bei einem gewissen Gährungsprocesse des Stärkemehls und des Zuckers.

Bereitung aus Butter. Frische Butter wird in einer Destillirblase mit Kali vollständig verseift, diese Seife noch in der Blase mit verdünnter Schwefelsäure vollständig zerlegt, hierauf der Helm auflutirt und die wässerige Flüssigkeit bis auf ein Viertel abdestillirt. Alsdann wird wieder frisches Wasser aufgegossen, dieses abermals abdestillirt, und damit so lange fortgefahren, als das destillirte Wasser noch sauer reagirt. Die bei der Verseifung aus den verschiedenen Butterfetten (Butyrin, Capronin, Caprylin und Caprinin) entstandenen flüchtigen fetten Säuren werden auf diese Weise wie aetherische Oele mit übergeführt, wobei, was von Vortheil, die Einwirkung der Luft ausgeschlossen ist. Man erhält etwa auf 1 Pfund 4 — 5 Maas einer milchigen Flüssigkeit, auf der Oeltropfen, zum Theil auch festes oder schmieriges Fett schwimmt. Das überdestillirte Wasser wird in derselben Flasche sogleich mit Barytwasser gesättigt und bis zu Ende der Destillation wohl verschlossen stehen gelassen. Nach beendigter Destillation wird die Blase gereinigt und die mit Barytwasser gesättigten Flüssigkeiten darin bei aufgesetztem Helm bis auf etwa den 20sten Theil eingedampft und die noch heisse concentrirte Lauge zuletzt in einer Retorte bis zur Trockene gebracht. Der trockene Rückstand besteht aus den Barytsalzen der oben genannten Säuren und beträgt ungefähr den 10ten Theil der verseiften Butter. Der butter- und capronsaure Baryt sind im Wasser leicht, der capryl- und caprinsaure Baryt in Wasser sehr schwer löslich. Die trockene Masse wird daher mit nicht zuviel kaltem Wasser ausgezogen, welches den butter- und capronsauren Baryt löst, während die zwei schwer löslichen Salze zurückbleiben, und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Wird der Concentrationsgrad genau getroffen, so erstarrt die Lauge nach dem Erkalten zu einem Brei von feinen Nadeln, welche capronsaurer Baryt sind. Aus der Mutterlauge krystallisirt nach dem freiwilligen Verdunsten zuerst noch etwas capronsaurer Baryt, später aber erscheinen perlemutterglänzende blätterige Krystalle von buttersaurem Baryt, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. (*Lerch* in Ann. der Ch. u. Pharm. XXXXIX. 212.) *)

Von dem im Vorhergehenden erhaltenen trockenen buttersauren Baryt wird 1 Theil mit $1\frac{1}{3}$ Th. Phosphorsäure von 1,12 specif. Gew. vermischt und später, da sich die Buttersäure, welche sich Anfangs ausscheidet, wieder in der Flüssigkeit löst, noch 0,12 Phosphorsäure von 1,66 spec. Gew. zugesetzt. Nach einiger Zeit sammelt sich die Buttersäure auf der Oberfläche und wird abgenommen. Zu dem Rückstand wird abermals 0,59 Phosphorsäure von 1,12 specif. Gew. gesetzt, wodurch noch etwas Buttersäure abgeschieden wird. Die gesammelte Säure wird bei gelinder Wärme aus dem Sandbade rectificirt.

c. durch Gährung. Zu einer Zuckerlösung, welche 10 Proc. Zucker enthält, wird eine geringe Menge Casein oder Fleisch und eine hinlängliche Quantität Kreide gesetzt, um die Buttersäure zu sättigen, und die Mischung einer constanten Temperatur von 25 bis 30° über-

*) Bisweilen bildet sich beim Verdunsten der leicht löslichen Barytmasse weder capron- noch buttersaurer Baryt, sondern nur nussgrosse Drusen von kleinen prismatischen Krystallen, welche aus Baryt und einer eigenthümlichen Säure bestehen, die *Lerch* Vaccinsäure genannt hat. Verweilen die Krystalle lange Zeit an der Luft, so liefert ihre Auflösung nach dem Verdunsten capron- und buttersauren Baryt. Dasselbe geschieht, wenn man eine Lösung davon lange an der Luft stehen lässt oder in offenen Schaalen längere Zeit kocht.

lassen. Zuerst tritt die schleimige, dann die Milchsäuregährung und zuletzt unter Kohlensäure- und Wasserstoffgasentwickelung eine Buttersäuregährung ein; die Zersetzungen folgen bald nach und nach, bald augenblicklich, und es ist nicht möglich, den Gang zu reguliren. Die Gasentwickelung wird immer stärker, und in einem gewissen Zeitpunkt enthält das Gasgemenge $\frac{1}{3}$ Wasserstoffgas. Nach einigen Wochen hört die Gasentwickelung auf, und in dem Gefässe befindet sich buttersaurer Kalk. Man setzt soviel kaltes Wasser zu, als zur vollständigen Lösung erforderlich ist, seiht durch ein wollenes Tuch und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden. Der buttersaure Kalk, welcher in siedendem Wasser fast unlöslich, scheidet sich aus und wird auf einem Seihetuche gesammelt. Durch wiederholtes Auflösen in kaltem Wasser und Verdunsten wird er gereinigt. Ein Gemenge von 3 Theilen dieses Kalksalzes, 9 Th. Wasser und 1 Th. gewöhnlicher Salzsäure wird in einem Destillationsapparat bis zum Kochen erhitzt und 3 Theile abdestillirt. Das Destillat wird mit Chlorcalcium gesättigt, wodurch die Buttersäure abgeschieden wird und sich auf der Oberfläche ansammelt. Dieselbe wird in einer tubulirten Retorte in welcher sich ein Thermometer befindet, abdestillirt. Im Anfange geht eine sehr verdünnte Säure, welcher noch etwas Salzsäure anhängt, über; ist der Kochpunkt auf 164° gestiegen, so wird die Vorlage gewechselt. Was nun übergeht, ist concentrirte Säure.

Eigenschaften. Das reine Buttersäurehydrat erscheint als eine wasserhelle, ganz farblose, vollkommen durchsichtige, sehr bewegliche Flüssigkeit von durchdringend saurem Geruch nach Essigsäure und ranziger Butter. Sie schmeckt beissend sauer, hintennach süsslich wie Salpeteraether, erzeugt einen weissen Fleck auf der Zunge und zerstört die Haut gleich den stärksten Säuren. Sie erstarrt noch nicht bei — 20°. In Wasser, Weingeist und Aether ist sie in jedem Verhältnisse löslich; aus der wässerigen concentrirten Lösung wird sie durch concentrirte Säuren, namentlich Phosphorsäure, so wie durch leicht lösliche Salze abgeschieden. Mit Salpetersäure ist sie ohne Zersetzung mischbar, Schwefelsäure im concentrirten Zustande greift die Buttersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht an; in höherer Temperatur tritt eine schwache Zersetzung ein, doch destillirt der grösste Theil unverändert über.

e. Gerbsäuren.

Die Gerbsäuren sind im Pflanzenreiche, dem sie ausschliesslich angehören, sehr verbreitet, im Ganzen aber noch wenig untersucht. Zu den am besten erforschten gehören die Gallusgerbsäure, die Eichengerbsäure, die Tannengerbsäure, die China-, Catechu- und Kinogerbsäure. Sie sind durch nachstehende gemeinschaftliche Eigenthümlichkeiten ausgezeichnet.

Sie sind fest, aber nicht krystallisirbar, ohne Zersetzung nicht flüchtig, sehr sauerstoffreich, daher nicht entzündlich, in Wasser und Weingeist löslich, die wässerige Lösung schmeckt nicht sauer, aber stark zusammenziehend, fällt Leim und Eiweiss aus ihren Lösungen und verwandelt die thierische Haut in Leder. In wässeriger Lösung der Luft dargeboten, absorbiren sie rasch Sauerstoff und verwandeln sich in andere Körper, deren Specialität für manche Gerbsäuren charakteristisch ist. So giebt z. B. die Galläpfelgerbesäure Gallussäure, die Chinagerbsäure giebt Chinaroth, der Catechugerbstoff giebt Catechuroth u. s. w.

Fast alle Gerbsäuren verbinden sich mit Schwefelsäure und einigen anderen Säuren; diese Verbindungen sind in Weingeist und reinem Wasser leicht löslich, dagegen bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, wenn in der Flüssigkeit ein Uebermaass der Säure vorhanden ist; sie werden daher reichlich durch überschüssige Schwefelsäure gefällt; Essigsäure, Weinsteinsäure und mehrere andere Säuren fällen dagegen ihre Auflösung nicht.

Eisenoxydsalze werden durch sie blau, grün und grau gefärbt oder gefällt. Nach den Versuchen von *Geiger* und *Cavallius* sind aber die Reactionen mit Eisen für die Unterscheidung der verschiedenen Gerbstoffarten nicht entscheidend. So geben nach Letzterem eisengrünende Gerbstoffe mit essigsaurem Eisenoxyd ebenfalls schwarzblaue Fällungen; er fand ferner, dass durch Alka-

lien oder Säuren die blauen Niederschläge in grüne, und die grünen in blaue umgewandelt werden können. Der Galläpfel- und Chinagerbstoff geben mit Brechweinsteinlösung einen bedeutenden, der Catechu- und der Kinogerbstoff keinen Niederschlag.

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 964.)

Zusatz. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat die Galläpfelgerbsäure aufgenommen und schreibt zu deren Bereitung folgendes Verfahren vor.

Gerbsäure (Acidum tannicum s. scytodephicum). Nimm Galläpfel, zu einem gröblichen Pulver zerstossen, soviel man will. Schütte sie in einen gläsernen, mit einer langen Röhre versehenen Scheidetrichter, nachdem er unten mit einem Korkstöpsel verschlossen und mit loser Baumwolle angefüllt worden ist. Darauf giesse man soviel mit dem zehnten Theil Wasser verdünnten Aether darauf, dass die Galläpfel bedeckt werden, und verschliesse den Trichter mit einem Stöpsel. Man lasse das Ganze 24 Stunden an einem kalten Orte stehen. Nachher entferne man den unteren Korkstöpsel, öffne den oberen ein wenig, damit die Flüssigkeit herausfliessen kann, welche man in einem passenden gläsernen Gefässe sammelt. Das Verfahren wird mit einem neuen Zusatz von verdünntem Aether wiederholt. Die erhaltenen Flüssigkeiten werden vermischt und hingestellt. Die obere klare Schicht wird getrennt, die untere dickliche in eine Schaale ausgegossen und an einen warmen Ort gestellt, damit das Flüssige verdampfe. Die zurückbleibende, zu Pulver zerriebene Masse bewahre in einem gut verschlossenen Gefässe auf.

Es sei ein Pulver von gelber (gelblicher) Farbe, sehr zusammenziehendem Geschmack, mit Wasser eine fast klare Lösung gebend.

§. 67.

Die Gruppe der organischen Basen.

An die organischen Säuren reihen sich die organischen Verbindungen an, welche wegen ihres deutlich ausgeprägten basischen Charakters gewöhnlich mit dem Namen Alkaloide, oder, wegen ihres vorzugsweisen Vorkommens in Pflanzenkörpern, Pflanzenalkalien genannt werden, sich aber von den im Vorhergehenden abgehandelten organischen Säuren, ausser durch ihre chemische Wirksamkeit, noch wesentlich dadurch unterscheiden, dass sie Stickstoff als nie fehlenden Bestandtheil enthalten.

Die natürlich vorkommenden organischen Basen finden sich nur in Pflanzen vor, und zwar in solchen, welche mit einer besonders hervorstechenden arzneilichen Wirkung begabt sind, deren Träger sie sind. Einige werden künstlich erzeugt und gehen aus der durch chemische Kraft veranlassten Entmischung anderer natürlicher Producte hervor. Sie sind meist fest und krystallisirbar, einige gummiartig oder pulverig (Emetin, Veratrin), wenige sind flüssig (Coniin, Narkotin, Chinolin). Diese letzteren sind flüchtig, daher auch mit einem eigenthümlichen Geruch begabt, die übrigen sind geruchlos. Der Geschmack ist meistens bitter, bei einigen aber mehr scharf. Sie sind in Wasser meistens schwer löslich, dagegen verhältnissmässig leicht löslich in höchstrectificirtem Weingeist, aber nicht immer löslich in Aether. In reichlichster Menge werden sie durch verdünnte Säuren gelöst. Die säurefreien Lösungen reagiren auf Pflanzenfarben alkalisch; die säurehaltigen werden durch Gerbsäure gefällt. Durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure werden sie meistens schon in der Kälte zersetzt. Die Zersetzung giebt sich durch eigenthümliche Färbungen kund. Auch die Hologenkörper wirken zersetzend ein. Sämmtlich enthalten sie Stickstoff,

meistens $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ ihres Gewichts Kohlenstoff, ausserdem viel Wasserstoff und verhältnissmässig wenig Sauerstoff; einige sind ganz sauerstofffrei (die flüssigen).

Sie verbinden sich mit kleinen Quantitäten Säuren zu Salzen, die meist in Wasser löslich und krystallisirbar sind; ihre Sättigungscapacität hängt nicht, wie bei den anorganischen Basen, von dem Sauerstoffgehalt, sondern vom Stickstoff ab, so dass meist, wie im Ammoniak, ein Aeq. Stickstoff ein Aeq. Säure verlangt. Die Salze sind meistens neutral oder auch sauer oder basisch; mit den Sauerstoffsäuren verbinden sie sich, gleichwie das Ammoniak, nur unter Zutritt eines Aeq. Wassers, mit den Wasserstoffsäuren dagegen ohne dieses. Mit Platinchlorid geben sie gelbe, meist schwer lösliche Niederschläge, welche dem Ammonium-Platinchlorid (Platinsalmiak) entsprechende Verbindungen sind. Ebenso mit Quecksilberchlorid.

Dieses dem des Ammoniaks so entsprechende Verhalten der Alkaloide hat schon längst veranlasst, dieselbe als gepaarte Ammoniakverbindungen zu betrachten, deren säureneutralisirende Wirksamkeit eben durch dieses Ammoniak bedingt werde, gleichwie z. B. andererseits die basenneutralisirende Wirksamkeit der Hippursäure von der darin enthaltenen Benzoësäure und die basenneutralisirende Eigenschaft der Mandelsäure von der darin enthaltenen Ameisensäure u. s. w. herrührt. Die Richtigkeit dieser Ansicht ist nun aber neuerdings fast unzweifelhaft geworden, nachdem es gelungen ist, auf künstlichem Wege mit Hülfe des Ammoniaks und sonst noch auf andere Weise derartige Produkte zu erzeugen. Das Ammoniak in den Alkaloiden dürfte demnach als der Träger ihrer chemischen (neutralisirenden) und der damit gepaarte organische Körper als der Träger ihrer arzneilichen Wirksamkeit zu betrachten sein. Das Ammoniak ist überall dasselbe, der organische Paarling aber in jedem ein verschiedener. Die Isolirung eines derartigen Paarlings ist allerdings bis dahin noch nicht gelungen; allein man darf sich nur erinnern, dass ja auch erst ganz neuerdings die Isolirung des in der Hippursäure enthaltenen Paarlings geglückt ist.

Wiewohl aber, wie gesagt, Stickstoff ein nie fehlender Bestandtheil der alkalischen Bitterstoffe ist, so giebt es doch andererseits auch stickstoffhaltige Bitterstoffe, welche nicht alkalisch sind, und zwar kommen derartige gleichzeitig mit alkalischen in einer und derselben Pflanze vor. Die Nichtalkalität dieser Körper kann aber in verschiedenen Ursachen ihren Grund haben. Der Stickstoff kann in ihnen in Form von Amid, wie z. B. im Asparagin, oder in Form von mit einem sauren organischen Oxyd gepaarten Ammoniak, oder in Form einer Cyanverbindung, wie wahrscheinlich im Amygdalin und unzweifelhaft in dem unlängst von *Fritzsche* entdeckten Hydrocyanharmalin, oder endlich selbst als integrirender Bestandtheil der organischen Verbindung, wie z. B. im Phloretin, enthalten sein. Bis die rationelle Zusammensetzung dieser Körper, wohin z. B. das Narcein, Narkotin, Coffein, Theobromin gehören, ermittelt sein wird, ist es noch am zweckmässigsten, sie den Alkaloiden anzureihen, mit denen sie nicht selten einen gleichen speciellen Ursprung haben.

1. Alkaloide aus Papaveraceen.

a) Morphin, Mo $= C^{35}H^{40}N^{2}O^{6}$ oder $N^{2}H^{6} + C^{35}H^{34}O^{6} = 3745$.

Die Ph. Bor. Ed. VI. giebt zur Bereitung des reinen und des essigsauren Morphins nachstehende Vorschriften:

1) *Morphium*: Nimm in sehr dünne Scheiben zerschnittenes *Opium zwei Pfund* giesse *sechs Pfund gemeines Wasser* auf, lasse unter zuweiligem Umrühren durch 24 Stunden maceriren und presse dann aus. Dieselbe Operation wird mit Anwendung von *vier Pfund gemeinem Wasser* noch zwei bis dreimal wiederholt.

Sämmtliche erhaltene Flüssigkeiten werden im Wasserbade bei 65 bis 75° C unter allmäligem Zusatz von *drei Unzen* höchst fein gepülvertem *Marmor*, unter zuweiligem Umrühren, bis zur Consistenz eines dicken Extracts verdunstet. Die erkaltete Masse wird in sechs Pfund gemeinen Wassers gelöst, die Auflösung wird filtrirt und im Wasserbade bis zu ungefähr anderthalb Pfund Rückstand verdunstet. Dieser noch heissen Flüssigkeit füge eine filtrirte Auflösung von *anderthalb Unzen trockenen Chlorcalcium in drei Unzen destillirten Wassers* und darauf *zwei Drachmen Chlorwasserstoffsäure* zu. Das Gemisch setze dann durch 14 Tage bei Seite. Die währenddem entstandene krystallinische Masse presse zwischen Leinwand stark aus, verwandele sie hierauf mit wenigem Wasser in einen Brei, presse diesen von Neuem aus und wiederhole diese Operation noch einmal. Der Rückstand von diesen Pressungen wird in einer hinreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, die Auflösung wird filtrirt und das Filtrat zum Krystallisiren bei Seite gestellt. Die krystallinische Masse presse zwischen Leinwand, enge die ausgepresste Flüssigkeit durch Verdunsten ein, lasse abermals krystallisiren und presse die Krystalle in ähnlicher Weise aus. Drei Unzen von der trockenen und zerriebenen krystallinischen Masse werden in einen Kolben mit drei Pfund höchst rectificirtem Weingeist übergossen, im Wasserbade zur Beförderung der Auflösung erhitzt, zu letzterer drei Unzen mittelst Salzsäure gereinigter Thierkohle zugefügt, die hierdurch entfärbte Flüssigkeit wird filtrirt. Zu dem noch heissen Filtrate füge soviel Aetzammoniakflüssigkeit zu, dass das Ammoniak etwas vorherrscht. Das nach einigen Tagen abgeschiedene Morphin sammele in einem Filter, spüle es darin mit etwas wenigem rectificirtem Weingeist ab, trockene es und bewahre es vorsichtig in einem verschlossenen Gefässe auf. Die weingeistige Lauge, woraus das Morphin herauskrystallisirt ist, kann zur nächsten Morphinbereitung verwandt werden.

Es sind weisse oder weissliche, glänzende, nadelförmige Krystalle, von bitterem Geschmack, in kaltem Wasser kaum, in kochendem ein wenig löslich, leichter in heissem höchstrectificirtem Weingeist, nicht in Aether. Beim Erhitzen verbrenne es ohne Rückstand, und sei frei vom Narkotin.

2) *Morphium aceticum*: Nimm *concentrirten Essig, destillirtes Wasser*, von jedem *eine halbe Unze*, erwärme die Mischung und füge eine *halbe Unze Morphin* hinzu, oder soviel als aufgelöst wird. Die filtrirte Flüssigkeit wird bei einer Temperatur zwischen 20 und 25° C bis zur Trockene verdunstet. Der zerriebene Rückstand wird in gut verschlossenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt. — Es sei ein weissliches Pulver, von sehr gutem Geschmack, von allen fremden Einmengungen, besonders Narkotin, frei, im Wasser leicht löslich, wenn nicht die Essigsäure theilweis verflogen ist, in welchem Falle einige Tropfen concentrirten Essigs zugesetzt werden müssen.

b) *Codein*, $\overset{+}{Cd} = C^{35}H^{40}N^2O^5$ oder $N^2H^6 + C^{35}H^{34}O^5 = 3645$.

c) *Narkotin* oder *Opian*, $\overset{+}{Nr} = C^{46}H^{50}N^2O^{14}$ oder $N^2H^6 + C^{46}H^{44}O^{14} = 5342$.

d) *Narcein*; e) *Thebain*; f) *Pseudomorphin*; g) *Porphyroxin*.

Alle diese Stoffe finden sich im Opium vor; doch sind die vier letzteren verhältnissmässig nur in geringer Menge vorhanden und höchst wahrscheinlich auch nicht in jedem. Ihre quantitative Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Ausserdem sind dem Opium noch eigenthümlich das stickstofffreie *Mekonin* und die ebenfalls stickstofffreie *Mekonsäure* (vgl. II. Hauptabschnitt §. 765)

Das *Porphyroxin* ist von Merk im Opium von Smyrna und Bengalen entdeckt worden, doch glaubt er, dass es im allgemeinen im Opium enthalten sei, und giebt zu dessen Bereitung folgende Vorschrift: Das Opiumpulver wird zuerst mit Aether extrahirt, darauf unter gelinder Digestion mit Wasser, worin ein wenig kohlensaures Kali enthalten ist, um die Säuren auszuziehen. Darauf wird der Rückstand mit Aether behandelt, welcher die freigemachten Basen, Codein und Thebain, zugleich mit dem Porphyroxin auflöst. Nach Verdunstung des Aethers wird der Rückstand in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, welches das Codein in der Auflösung zurücklässt. Der Niederschlag besteht aus Thebain und Porphyroxin, die durch Weingeist geschieden werden, worin sich letzteres mit Zurücklassung des ersteren leicht auflöst. Seine Eigenschaften sind folgende: Es krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, ist weder sauer noch basisch, löst sich leicht in

Weingeist, Aether und verdünnten Säuren. Aus der letzteren wird es durch Alkali als eine leichte voluminöse Masse gefällt, die in der Wärme, gleich einem Harze, zusammenbackt und sich dann zu Pulver reiben lässt. Seine Auflösungen in verdünnten Mineralsäuren werden beim Kochen roth, daher der Name; Alkalien fällen es aber wieder weiss. — Auf diese eigenthümliche Reaction des Porphyroxins gründet Merk folgende Methode, um in einem Gemisch die Gegenwart von Opium zu entdecken: Man setzt zuerst ein wenig Kali hinzu und schüttelt die Flüssigkeit damit gut durch. Dann setzt man Aether zu und schüttelt abermals. Nachdem sich der Aether wieder abgeschieden hat, taucht man einen weissen Papierstreifen hinein und lässt ihn trocken werden, und wiederholt es noch einige Male. Darauf befeuchtet man das Papier mit ein wenig Salzsäure und hält es in den Dampf von siedendem Wasser, wodurch das Papier je nach der verschiedenen Quantität von Opium eine mehr oder weniger stark rothe Farbe annimmt.

(M. vgl. ausserdem Riegel's Unters. im Jahrb. für prakt. Pharmac. 1845.)

b) Chelerythrin von ***Probst*** und ***Polex*** in Chelidonium majus (gelber Milchsaft, Wurzel und unreifer Saamen) und Glaucium luteum (Wurzel) entdeckt. Frische oder getrocknete Wurzel wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Der Auszug wird mit Ammoniak gefällt, der braune Niederschlag ausgesüsst, durch Pressen möglichst vom Wasser befreit und in schwefelsäurehaltigem Weingeist noch feucht aufgenommen. Der weingeistige Auszug wird mit Wasser versetzt, der Weingeist bei gelinder Wärme abgezogen, und der Rückstand abermals durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird ausgesüsst, zwischen Fliesspapier möglichst schnell bei gelindester Temperatur getrocknet und nun mit Aether ausgezogen worin sich hauptsächlich Chelerythrin zunächst löst. Nach dem Verflüchtigen des Aethers bleibt eine terpenthinartige, klebrige Masse von grünlicher Farbe; diese wird mit möglichst wenig Salzsäure oder Wasser gelöst, wobei harzartige Substanz ungelöst bleibt. Die tiefrothe Lösung wird zur Trockene verdampft, der Rückstand wird mit Aether abgewaschen, der das salzsaure Chelerythrin ungelöst lässt. Dieses löst man in möglichst wenig kaltem Wasser auf, wobei meistens salzsaures Chelidonin ungelöst bleibt, man dampft die Lösung wider zur Trockene ab und löst wieder, solange noch salzsaures Chelydonin sich abscheidet. Die letzte Lösung wird verdampft, der Rückstand in alsolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das salzsaure Chelerythrin als eine rothe krystallinische, in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösliche Masse zurückbleibt. Oder man schlägt die letzte wässerige Lösung mit Ammoniak nieder, süsst aus, trocknet, löst in Aether und erhält nach Verdunsten des Aethers das säurefreie Chelerythrin. Solange die Lösungen des Chelerythrins in Säure durch Ammoniak nicht so gefällt werden, dass die Flüssigkeit wasserklar und farblos wird, ist es nicht rein. Man kann auch den Krautsaft benutzen, doch ist die Ausbeute äusserst gering.

Es ist krystallisirbar, aber schwierig, erweicht in der Wärme, ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Weingeist. Die weingeistige Lösung ist etwas gelb, von brennend scharfem Geschmack. Mit Säuren übergossen färbt es sich prachtvoll oranienroth, und bildet mit vielen so gefärbte Lösungen (daher der Name), indem seine Salze sich durch diese Farbe auszeichnen und zum grossen Theil in Wasser löslich sind. Sie besitzen den brennend scharfen Geschmack in noch höherem Grade, als das sauerfreie Alkaloid, und wirken schon in geringer Gabe wie die narkotisch-scharfen Gifte. Das zu Pulver geriebene Chelerythrin erregt heftiges Niessen und Schnupfen. (Ann. d. Pharm. XXIX. 120). Identisch mit dem Chelerythrin scheint das von ***Dana*** in der Wurzel von Sanguinaria canadensis aufgefundene Sanguinarin zu sein.

Neben dem Chelerythrin findet sich in Chelidonium noch ein zweiter basischer Körper, das Chelidonin; es ist besonders in dem mit Ammoniak erhaltenen Niederschlage enthalten, woraus mittelst Aether das Chelerythrin, wie im vorhergehenden angegeben, ausgezogen worden ist. Es scheint aber an den arzneilichen Wirkungen des Chelidoniums keinen Antheil zu haben, indem 6 Gr. des schwefelsauren Salzes, einem Kaninchen in Lösung gegeben, keine bemerkenswerthen Symptome hervorbrachten. — Ausserdem enthält das Chelidonium noch einen krystallisirbaren neutralen Bitterstoff, das Chelidoxanthin, welcher in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich ist. Die Lösungen sind intensiv gelb (daher der Name), schmecken ausserordentlich bitter und werden durch Säuren und Alkalien nicht verändert (vgl. a. a. O. S. 128). Die Alkaloide selbst sind im Chelidonium mit einer eigenthümlichen Säure verbunden, welche ebenfalls von ***Probst*** entdeckt, neuerdings aber von ***Lerch*** einer ausführlichen Untersuchung unterworfen worden ist. Sie bietet viel Uebereinstimmendes mit der Mekonsäure des Opiums dar. (Ann. der Pharm. LVIII. S. 273.)

i) Glaucin und k) Glaucopicrin ebenfalls von ***Probst*** in der Wurzel von Glaucium luteum in Verbindung mit Fumarsäure aufgefunden. (Ann. d. Pharm. XXXI. 241.)

1) Corydalin von *Wackenroder* in der Wurzel von Corydalis bulbosa und fabacea aufgefunden.

2. Alkoloide aus Solaneen.

a) Atropin. Vrgl. II. Hauptabschnitt §. 263.

Im Dubliner Quart. Journ. Nov. 1846 sind von Dr. *Wilde* nachstehende Versuche über die Wirkung und Anwendungsweise des Atropins bei Augenübeln und deren Resultate mitgetheilt worden. Die Solutionen, welche Verfasser anwendet, sind von verschiedener Stärke, zu 1 Gran, zu 2 und zu 3 Gran des Atropins auf eine Drachme destillirtes Wasser und 3 Tropfen Weingeist. Das Salz wird löslich durch Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salpetersäure. Ein einziger Tropfen der Lösung Nr. 1 auf die Conjunctiva des unteren Augenlides gebracht, erweitert die Pupille in Zeit von 5—15 Minuten auf das Doppelte oder noch mehr, welche Erweiterung 4—5 Tage anhält; aber erst am 6ten oder 7ten Tage erhält sie ihre normale Grösse. Alle Mittel, welche die Pupille verengern, plötzliches Licht, der Electromagnetismus, das Opium. die Tinct. vinosa opii wurden am 2ten und 3ten Tage fruchtlos versucht. Die Lösungen Nr. 2 und 3 bewirken in noch kürzerer Zeit die Erweiterung, welche 8—10 Tage anhält. Wenn man die Pupille in einem Zustande permanenter Erweiterung zu erhalten beabsichtigt, wie bei Iritis und Aquocapsulitis, oder um frische Adhäsionen zwischen der Iris und der Linse zu zerreissen, um die Iris bei einer Hornhautwunde oder einem Geschwüre zurückzuziehen, in allen Fällen von Centralstaar, bei Centraltrübung der Hornhaut oder Adhäsion des Pupillarrandes an die Cornea, nach der Zerstückelung des Staares, ist die Lösung dieses Alcaloids, sehr vortheilhaft anzuwenden. Es bewirkt nicht die lästige Eruption um die Augenbraunen und weder Schmerz noch Reizung. Bei Conjunctivitis oder Entzündung tieferer Gebilde des Bulbus, und bei Thränenfluss, besitzt es nicht diese eben angedeutete Wirkung auf die Pupille, so wie im gesunden Auge, und seine Wirkungen gehen schneller vorüber. Vielleicht wird hier die Lösung durch die Thränen oder Schleimsecretion mehr verdünnt; daher darf man sich bei heftiger Iritis z. B. der syphilitischen, nicht auf die Solution des Atropins allein verlassen, sondern auch das Extract um die Orbita anwenden. In Fällen von recenter Protrusion der Iris durch die Mitte der Hornhaut (Folge von Wunden, Geschwüren etc.), und wenn grosse Reizbarkeit und Blepharospasmus vorhanden war, wurden Leinwandläppchen in die starke Lösung des Atropins getaucht, und mit Vortheil auf die geschlossenen Augenlider gelegt. Verf. empfiehlt auch besonders bei Hornhautgeschwüren und Rupturen derselben nach Ophthalmoblennorrhöen, nach Anwendung einer Solution des Atropins, die Augenlider zu schliessen, auf dieselben ein mit Belladonnaextract bestrichenes Leinwandläppchen zu legen, nebst diesem Verfahren Blutegel, Vesicatore u. s. w. anzuwenden, und nach Umständen eine allgemeine Behandlung einzuleiten. Nicht vortheilhaft wäre die Anwendung des Atropins bei der Untersuchung des Auges, wenn die Erweiterung der Pupille nur wenige Stunden bestehen soll. Es ist bekannt, dass nach der Erweiterung der Pupille durch das gewöhnliche Belladonnaextract oder Infusum die Iris während der Operation der Keratonyxis sich theilweise contrahirt, entweder durch den Verlust einiger Tropfen der wässerigen Feuchtigkeit, oder durch die Berührung des Puppillarrandes mit der Staarnadel, oder von dem Drucke der ganzen oder in Stücke gespaltenen cataractöse Linse gegen die Iris. Wenn die Pupille vorher durch Atropin erweitert wurde und unbeweglich ist, kann die Linse leicht auf sie drücken und durch Dislocation in die vordere Kammer gerathen. Bei Lichtscheu nach Staar- oder anderen Augenoperationen, mit zugleich bestehender Myosis, sah Verf. günstigen Erfolg von der innerlichen Verabreichung des Belladonnaextractes $\frac{1}{16}$ Gan 3—5mal täglich; in 36—48 Stunden hatte sich stets der Zustand bedeutend gebessert. Auch bei andereren Fällen von Lichtscheu war das Belladonnaextract innerlich genommen sehr wirksam.

b. Daturin. Vgl. a. a. O. §. 335

Neben dem Daturin ist in dem Stechapfelsaamen noch ein anderer krystallisirbarer Stoff, Stramonin, enthalten, welches zuerst von *J. Trommsdorff* dargestellt wurde. Er erhielt es aus dem hellen Oele, welches sich ausscheidet, wenn der geistige mit Kalkhydrat behandelte, filtrirte und wieder ungesäuerte Auszug abdestillirt wird, in spiessigen Krystallen. Es ist weiss, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 150°, kann bei vorsichtiger Erhitzung fast unverändert sublimirt werden, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, leichter in Aether. Die Lösungen reagiren nicht alkalisch. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe auf.

c. Hyosciamin. Vgl. a. a. O. §. 570

d. Nicotin. Vgl. a. a. O. §. 817.

e. Solanin, von *Desfosses* aufgefunden, findet sich in den Beeren von Solanum nigrum, ganz besonders aber in den Kartoffelkeimen, aus denen man es am besten nach der Angabe von *Wackenroder* folgendermassen gewinnt: Die zerbrochenen Keime werden in einen grossen Napfen, welchen man ganz damit anfüllt, gelegt, mit einigen Steinen beschwert und dann mit, mit Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser übergossen, dass sie ganz davon überdeckt sind. Nach 12 bis 18stündiger kalter Maceration werden die Keime mit den Händen gut ausgedrückt und weggeworfen. Der trübe saure Auszug wird unter Hinzufügung von etwas neuer Schwefelsäure noch zweimal auf neue Portionen der Keime gegossen und von denselben nach gleichlanger Maceration ebenso getrennt. Man lässt ihn einige Tage ruhig stehen, damit er sich kläre, und seiht dann durch weisse Leinwand. Das Filtrat wird mit pulverigem Kalkhydrat bis zum kleinen Uebermasse versetzt. Nach 24 Stunden wird der Kalkniederschlag auf einem Seihetuche von weisser Leinwand gesammelt und in warmer Luft vollkommen ausgetrocknet. Der trockene Rückstand wird zerrieben und mehrere Male mit Weingeist von 84 Proc. ausgekocht und die Auszüge noch heiss filtrirt. Aus dem ersten Auszuge scheidet sich beim Erkalten ein grosser Theil Solanin als ein weisses krystallinisches Pulver aus. Das Uebrige wird durch Abdestilliren des Weingeistes, Auflösen des Rückstandes in verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Ammoniak gewonnen.

Es ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt widerlich bitter und anhaltend kratzend und scharf, bewirkt ins Auge gebracht, keine Erweiterung der Pupille. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es und wird zersetzt. Es ist in Wasser und in Aether sehr schwer löslich, in absolutem Weingeist fast unlöslich, am löslichsten in Weingeist von 80 Proc. Die wässerige Lösung reagirt wenig alkalisch, schäumt stark beim Schütteln, wird durch Gallustinctur nicht getrübt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothgelber Farbe auf, die Flüssigkeit wird dann purpurviolett, endlich braun und zuletzt unter Abscheidung eines braunen Pulvers farblos. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure entsteht anfangs keine Färbung, endlich färbt sich die Auflösung rosenroth und zuletzt bräunlich. Verdünnte Säuren lösen es leicht auf, werden aber dadurch nicht vollständig neutralisirt; die Auflösung wird durch Jod intensiv braun oder braunroth gefärbt, hinterlässt beim Verdunsten meistens eine unkrystallinische Salzmasse, welche in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslich ist. Sie schmeckt der des reinen Solanins ähnlich, nur stärker, wird durch Gallustinctur in weissen Flocken, durch Platinchlorid gelb gefällt.

3. Alkaloide aus Ranunculaceen.

a. Aconitin. Vgl. II. Hauptabschnitt §. 155.
b. Delphinin. Vgl. a. a. O. §. 437.

4. Alkaloide aus Scrophularineen.

Digitalin. Der specifisch wirksame Bestandtheil der Digitalis purpurea ist endlich, nach manchen vergeblichen Versuchen, isolirt dargestellt worden, nämlich von *Homolle* in Paris, in Folge einer von der pharmaceutischen Gesellschaft daselbst gestellten Preisfrage, welche derselbe löste und mit 1000 Francs belohnt erhielt. Die von *Homolle* angegebene etwas umständliche Bereitungsmethode ist von *Henry* folgendermaassen vereinfacht worden: Das Pulver von 1 Kilogr. trockener Blätter wird zweimal nacheinander mit Weingeist zu einem Teige durchgearbeitet und dieser nach gelindem Erwärmen im Wasserbade kräftig ausgepresst. Beide Lösungen werden vermischt, filtrirt und $\frac{4}{5}$ bis $\frac{5}{6}$ von dem Weingeist daraus abdestillirt. Das erhaltene Extract wird mit einem Gemenge von 259 Grmm. Wasser und 8 Grmm. Essigsäure bei 40 bis 50° mit einem Zusatze von gereinigter Thierkohle behandelt und filtrirt. Das Filtrat wird mit 300 bis 500 Grmm. Wasser verdünnt, zum Theil mit Ammoniak neutralisirt und mit einer concentrirten Infusion von Galläpfeln versetzt, bis hierdurch kein Niederschlag mehr entsteht, wobei es ein wesentlicher Umstand ist, dass die Flüssigkeit Lackmus schwach röthet. Man erhält dadurch einen reichlichen gelblich-weissen Niederschlag, welcher gerbsaures Digitalin ist, und welcher nach dem Zusammensinken ein schwärzliches oder bräunliches harziges Ansehen hat. Nachdem er mit Wasser gehörig ausgewaschen worden, wird er in ein wenig Alkohol zertheilt und sehr sorgfältig in einem Mörser mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes höchst fein pulverisirter Bleiglätte zusammengerieben, worauf man das Gemisch schwach erwärmt und mit seinem doppelten Volum warmen Weingeistes behandelt. Dadurch wird eine schwach grüngelbe Lösung erhalten, die man mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und dann freiwillig an einem warmen Orte verdunsten lässt. Das zurückgebliebene Digitalin wird 2- bis 3mal nach einander mit Aether behandelt, worauf es dann rein ist. — *Henry* erhielt bei diesem Verfahren 9—10 Grmm. Digitalin aus 1 Kilogr. (= 1000 Grmm.) trockener Blätter.

Es ist weiss, geruchlos und schwer krystallisirbar; er schmeckt so intensiv bitter, dass 1 Th. davon 200000 Theilen Wasser einen bestimmten bittern Geschmack ertheilt. Der Staub davon erregt selbst in geringster Quantität heftiges Niesen. Es bedarf zur Auflösung gegen 2000 Theile kaltes und 1090 Th. siedendes Wasser. In Weingeist ist es leicht löslich; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheidet es sich theils pulverförmig und theils krystallinisch ab, zuweilen verwandelt sich auch gegen das Ende die Flüssigkeit in eine hydratische Masse, welche nach dem Austrocknen warzenförmige Krusten bildet. In reinem Aether ist es sehr wenig, etwas leichter in weingeisthaltigem löslich. Die Lösungen sind neutral. Von concentrirten Mineralsäuren wird es unter eigenthümlichen Färbungen zersetzt. Concentrirte Salzsäure, unter anderen, löst es rasch und mit gelblicher Farbe auf, welche bald nachher smaragdgrün und dann dunkelgrün wird, worauf sich eine Materie daraus scheidet, die in Gestalt von grünen Flocken oben aufschwimmt, welche später schwarzgrün werden, und die Flüssigkeit grünlich-gelb zurücklässt. Im verdünnten Zustande scheinen die Säuren keine besondere auflösende Wirkung auszuüben. Aber Essigsäure löst es ohne Farbe auf. Vermischt man etne Auflösung von Digitalin in Wasser mit Kali, so verschwindet der bittere Geschmack langsam, und beim Verdunsten völlig, während dafür ein adstringirender Geschmack hervorkommt. Flüssiges caustisches Ammoniak dagegen schien selbst nach zehntägiger Einwirkung keine Veränderung hervorgebracht zu haben. Die wässerige Lösung des Digitalins wird nicht gefällt durch jodhaltiges Jodkalium, Quecksilberchlorid, salpetersaures Quecksilberoxydul, Eisen-, Gold- und Platinchlorid. Gerbsäure trübt die Lösung weiss, nach 24 Stunden bildet sich ein Niederschlag.

5. Alkaloide aus Strychneen.

a. Strychnin, $\overset{+}{St}$, $C^{44}H^{48}N^{4}O^{4}$ oder $N^{2}H^{6} + C^{14}H^{42}N^{2}O^{4} = 4955$.
(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 930.)

Die Ph. Bor. Ed. VI. giebt zur Darstellung des officinellen Strychnium nitricum nachstehende Vorschrift:

Nimm Brechnüsse zehn Pfund. Sie werden eine Zeitlang an einem mässig warmen Orte bei einer Wärme von 30—40° C. (=24—32° R.) getrocknet und darauf in ein grobes Pulver gebracht. Auf dieses giesse auf fünfzehn Pfund Weingeist von 0,900 spec. Gew., digerire das Gemisch einige Stunden hindurch, so dass es leicht aufwallt, und lasse es die Nacht hindurch stehen. Dann presse stark aus und wiederhole die Operation mit dem Pressrückstande zweimal, wozu zwölf Pfund Weingeist von derselben Beschaffenheit angewandt werden.

Von den erhaltenen Tincturen werde der Weingeist durch Destillation im Wasserbade völlig abgezogen und der Destillationsrückstand in demselben Bade bis zur Dichte eines etwas dicken Extracts abgeraucht. Das erkaltete Extract werde in fünf Pfund gemeinen Wassers aufgelöst, die Auflösung filtrirt und durch Abdampfen im Wasserbade bis auf zwei Pfund eingeengt. Diesen mische, während sie noch warm sind, anderthalb Unzen gebrannte Magnesia hinzu und lasse das Gemisch, unter bisweiligem Umrühren, eine Woche hindurch stehen. Dann schütte es auf ein Filtrum, wasche den Rückstand gut mit kaltem Wasser, trockne ihn behutsam und bringe ihn in ein Pulver.

Dieses digerire stark mit zwei Pfund Weingeist bei einer Wärme von 60—70° C. und wiederhole die Digestion zweimal, wozu dieselbe Menge Weingeist angewandt wird. Die filtrirten Tincturen werden der Destillation im Wasserbade unterworfen, bis nur noch einige Unzen übrig sind.

Das nach dem Erkalten in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulver abgesonderte Strychnin bringe auf ein Filtrum, wasche es auf demselben mit rectificirtem Weingeist emsig ab und löse es in der hinreichenden Menge Salpetetersäure, die mit zwanzig Theilen Wasser verdünnt worden ist, unter Mithülfe von Wärme auf. Die Auflösung werde filtrirt, bei gelinder Wärme abgedampft und in Krystalle gebracht, worauf diese abgewaschen, getrocknet und in einem verstopften Gefässe sehr vorsichtig aufbewahrt werden.

Es müssen nadelförmige, biegsame, weisse, seidenglänzende Krystalle sein, von sehr bitterm Geschmacke, in heissem Wasser leicht, in höchst rectificirtem Weingeist etwas schwer auflöslich, im Feuer völlig verbrennend und frei von Brucin.

b. Brucin, $\overset{+}{Br}$, $C^{46}H^{52}N^{4}O^{8}$ oder $N^{2}H^{6} + C^{46}H^{16}N^{2}O^{8} = 4930$.
(Vgl. a. a. O. §. 325.)

6. Alkaloide aus Colchiaceen.

a. Veratrin, $\overset{+}{Ve}$, $C^{34}H^{44}N^2O^6$ oder $N^2H^6 + C^{34}H^{38}O^6 = 3603$.
(Vgl. a. a. O. §. 99.)

Die Ph. Bor. Ed. VI. schreibt zur Bereitung des Veratrins nachstehendes Verfahren vor:

Veratrin (Veratrium s. Veratrinum): Nimm gröblich gestossenen Sabadillsaamen zehn Pfund, giesse darauf eine Mischung aus dreissig Pfund Weingeist und einer halben Unze rectificirter Schwefelsäure und erwärme durch einige Stunden im Wasserbade bis zum gelinden Aufkochen. Nach dem Erkalten giesse die Flüssigkeit ab, presse den Rückstand stark aus und wiederhole dieselbe Operation noch zweimal, jedesmal mit Anwendung von noch zwei Pfund Weingeist und drei Drachmen Schwefelsäure. Von den so erhaltenen Tincturen wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand aber in einer Porzellanschaale mit 2 — 3 Pfund destillirtem Wasser so oft ausgekocht, als eine herausgenommene Probe von der Abkochung beim Zusatz von Aetznatronflüssigkeit noch getrübt wird. Die hierdurch gewonnenen Flüssigkeiten werden im Wasserbade bis auf 5 oder 6 Pfund verdunstet und der Rückstand nach dem Erkalten filtrirt. Zu dem Filtrate setze nun so lange Aetznatronlösung zu, als noch dadurch ein Niederschlag entsteht, welcher in einem Filter gesammelt, darin mit destillirtem Wasser sorgfältig ausgewaschen und zuerst an der Luft, dann bei einer Wärme von 35° C. ausgetrocknet wird.

Zu diesem Niederschlage mische nun ein gleiches Gewicht gepulverter Knochenkohle und die sechsfache Menge Aether zu, macerire, unter zuweiligem Umschütteln, durch einige Zeit, giesse dann ab und macerire den Rückstand nochmals mit der halben Menge Aethers. Von der also gewonnenen Flüssigkeit wird der Aether abdestillirt und der Rückstand bei gelinder Wärme ausgetrocknet. Jede Unze von der zurückbleibenden Masse wird in zwölf Unzen dest. Wassers, wozu eine halbe Unze verdünnter Schwefelsäure zugesetzt worden, gelöst, die Lösung filtrirt, und unter Umrühren Aetzammoniakflüssigkeit zugefügt, bis das Ammoniak vorwaltet. Den entstandenen Niederschlag sammele in einem Filter, süsse mit destillirtem Wasser aus, lasse an einem warmen Orte trocken werden und zerreibe höchst vorsichtig zu Pulver, welches sehr sorgfältig in verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird.

Es sei ein weisses Pulver, in der Wärme zu einer harzähnlichen Masse schmelzend, im Feuer vollständig verbrennend, im Wasser kaum, in höchst rectificirtem Weingeist leicht, schwieriger in Aether löslich, heftiges Niesen erregend.

b. Sabadillin, $\overset{+}{Sa}$, $C^{20}H^{26}N^2O^5$ oder $N^2H^6 + C^{20}H^{20}O^5 = 2340$.

Es wurde von *Couërbe* auf die beim Veratrin angegebene Weise abgeschieden, indem das mit Alkali gefällte Veratrin mit Wasser ausgekocht wird, worin sich das Sabadillin löst. Beim Erkalten krystallisirt es fast vollständig heraus in schwach röthlich gefärbten, sternförmig zusammengruppirten, sechsseitigen Prismen. Ist im reinen Zustande farblos, von höchst scharfem Geschmack, schmilzt bei + 200°, wird in höherer Tempeeatur zersetzt. Es ist in kochendem Wasser löslich, sehr wenig in kaltem, wird vom Alkohol leicht gelöst, nicht aber vom Aether; es reagirt stark alkalisch und giebt mit Säuren meist krystallisirende Salze.

c. Jervin, $\overset{+}{Je}$, $C^{60}H^{90}N^4O^5$, oder $N^2H^6 + C^{60}H^{84}N^2O^5 = 5919$.

Es wurde von *E. Simon* in der Wurzel von Veratrum album, worin es neben den beiden vorhergehenden enthalten ist, entdeckt. Das alkoholische Extract der Wurzel wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, und die geklärte salzsaure Lösung durch kohlensaures Natron gefällt. Der Niederschlag wird mit Weingeist behandelt, die Lösung durch Kohle entfärbt, der Weingeist abdestillirt, wobei das meiste zu einer krystallinischen Masse gesteht. Durch Auspressen entfernt man den grössten Theil des nicht krystallisirenden Veratrins. Wird der Rückstand nochmals in Weingeist angerührt und ausgepresst, so erhält man das Jervin fast rein. Die abgepresste Flüssigkeit enthält noch viel Jervin, man verdampft daher zur Trockene und behandelt mit verdünnter Schwefelsäure, die das Veratrin leicht löst, während das schwefelsaure Jervin sehr schwerlöslich ist. Nach *Will*, welcher das Jervin analysirte, ist es weiss, krystallinisch, schmilzt beim Erhitzen zu einer ölartigen Flüssigkeit, und zersetzt sich in höherer Temperatur. In Wasser ist es fast unlöslich, aber löslich in Weingeist, verbindet sich mit Säuren zu in Wasser und Säuren meist schwerlöslichen Verbindungen; das essigsaure Salz löst sich aber leicht in Wasser; in dieser Auflösung bringen Mineralsäuren ebenso Ammoniak und Platinchlorid voluminöse flockige Niederschläge hervor.

d. Colchicin. Vgl. a. a. O. §. 400.

7. Alkaloide aus Umbelliferen.

a. Coniin. Vgl. a. a. O. §. 402.

b. Cicutin. Wiewohl die Existenz eines ähnlichen giftigen Princips in Cicuta virosa höchst wahrscheinlich, so ist es doch bis dahin in reiner Gestalt noch nicht dargestellt worden. *E. Simon* erhielt durch Destillation von 100 Pfund Wurzeln 6 Unzen eines ätherischen Oeles, welches keine giftigen Eigenschaften besass. Dagegen wirkte das weingeistige Extract der getrockneten Wurzel als ein sehr heftiges Gift.

a. Cynapin und Chärophyllin. Auch diese beiden Stoffe sind bis dahin noch nicht so hinreichend rein dargestellt worden, dass ihre Existenz gänzlich constatirt wäre.

8. Alkaloide aus Rubiaceen.

a. Emetin. Vgl. II. Hauptabschnitt §. 439.

Die Pharm. Bor. Ed. VI. hat unter dem Namen Extractum Ipecacuanhae s. Emetinum coloratum das unreine, d. h. Säure und farbigen Extractivstoff enthaltende Emetin aufgenommen und giebt zu dessen Bereitung folgende Vorschrift:

Nimm: Brechwurzel, gröblich pulverisirt, ein Pfund. Uebergiesse sie mit höchst rectificirtem Weingeist drei Pfund. Macerire es in einem verschlossenen Gefässe einige Tage lang, dann presse aus. Auf den Rückstand giesse wieder höchst rectificirten Weingeist zwei Pfund. Macerire wie vorhin und presse aus. Die Flüssigkeiten werden zusammengemischt und unter beständigem Rühren im Dampfbade bei 75° C. zur Consistenz eines dicken Extracts abgeraucht. Die Masse löse man in destillirten Wasser zu vier Theilen. Nach dem Filtriren wird das Filtrat von Neuem im Dampfbade bei 75° C. unter beständigem Umrühren zur Syrupsdicke verdunstet, bei gelinder Wärme ausgetrocknet, so dass es pulverisirt werden kann. Man bewahre es in gut verschlossenen Gefässen vorsichtig auf. — Es sei ein gelbes Pulver, die Auflösung in Wasser klar. (16 Unzen bester Brechwurzel, in der angegebenen Weise behandelt, lieferten 7 Drachmen von diesem Emetin.)

b. Das Chiococcin aus Chiococca racemosa, und das Violin aus der Wurzel von Viola odorata, sind, wenn nicht identisch, doch mit dem Emetin sehr nahe verwandt. Beide sind jedoch noch nicht hinreichend rein dargestellt worden, dass dieses oder ihre Eigenthümlichkeiten mit Sicherheit festgestellt werden könnten.

c. Cinchonin, $\overset{+}{Ci}$, $C^{20}G^{24}N^2O$ oder $N^2H^6 + C^{20}H^{18}O = 1927$.
(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 388.)

d. Chinin, $\overset{+}{Ch}$, $C^{20}H^{24}N^2O^2$ oder $N^2H^6 + C^{20}H^{18}O^2 = 2027$.
(Vgl. a. a. O. §. 378.)

Die Ph. Bor. Ed. VI. hat von den Chinaalkaloiden nur das Chinin, und zwar das amorphe, farbigen Extractivstoff haltige, oder das sogenannte Chinioidin, dann das chlorwasserstoffsaure und das schwefelsaure Salz aufgenommen und theilt darüber Nachstehendes mit:

1. Chinioidin (Chinioideum). Eine trockene, glänzende, braune Masse von sehr bitterm Geschmack, in Wasser sehr wenig, leicht in höchst rectificirtem Weingeist, gänzlich in verdünnten Säuren lösbar. Es wird in chemischen Fabriken bereitet. Man hüte sich, dass es nicht mit Kupfer verunreinigt sei.

(Neuerlichst ist die Identität des Chinioidins mit Chinin von *Liebig* dadurch vollkommen ausser Zweifel gesetzt, dass er es der Elementaranalyse unterwarf und fast genau dieselben Resultate, wie mit reinem Chinin, erhielt. Mit Kalihydrat destillirt, liefert es dasselbe Product, wie reines Chinin. Es ist also in der That im Wesentlichen nichts anderes als amorphes Chinin, d. h. Chinin, welches durch noch unermittelte Verhältnisse die Fähigkeit verloren hat, sowohl für sich als auch in Verbindung mit Säuren zu krystallisiren, und sich demnach zum normalen Chinin verhält, wie z. B. das amorphe Amygdalin der Kirschlorbeerblätter zu dem krystallisirbaren Amygdalin der bittern Mandeln, oder wie der unkrystallisirbare Zucker zum krystallisirbaren). (Vgl. a. a. O. §. 381. 9.)

2. Chlorwasserstoffsaures Chinin (Chininum hydrochloratum). Nimm salzsauren Baryt fünf Drachmen. Löse ihn in heissem destillirtem Wasser zwanzig Unzen. Füge allmälig hinzu schwefelsaures Chinin zwei Unzen, und lasse einige Minuten lang aufwallen. Die Flüssigkeit werde noch heiss filtrirt und in Krystalle gebracht. Es seien sehr weisse Krystalle von seidenartigem Glanze, nadelförmig, von sehr bitterem Geschmack, von Chlorbaryum und schwefelsaurem Chinin frei.
(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 381. 5.)

3. Schwefelsaures Chinin (Chinium sulfuricum). Sehr weisse, glänzende, nadelförmige, biegsame Krystalle von sehr bitterem Geschmack, im Feuer ohne Rückstand verbrennend, in Wasser wenig, in höchst rectificirtem Weingeist leicht, aber nicht in Aether löslich. Es besteht aus Chinin und Schwefelsäure. Es wird in chemischen Fabriken

bereitet. Es muss von Salicin, Mannit, Stearinsäure gänzlich frei sein, und darf auch nur eine kleine Menge Cinchonin enthalten. (Vgl. a. a. O. §. 378).

Chinin und Cinchonin erleiden beim Destilliren mit Kalihydrat eine interessante Zersetzung. Von den Elementen des Chinins ($C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$) trennen sich 1. Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Sauerstoff in Form von Kohlensäure, welche an das Kali tritt, und ausserdem noch 4 Aeq. Wasserstoff, welche gasförmig entweichen, und es destillirt ein Körper, Chinolin, über, dessen Zusammensetzung der Formel $C^{19}H^{16}N^{2}$ entspricht und ebenso wie das Chinin, aus dem es entstanden, die Fähigkeit besitzt, sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden. Das Chinolin ist flüssig, ölartig, sinkt in Wasser unter, schmeckt intensiv bitter, riecht entfernt nach Blausäure, reagirt stark alkalisch, ist schwer löslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether und allen verdünnten Säuren. — Cinchonin liefert unter gleichen Verhältnissen wie Chinin, jedoch unter thätiger Mitwirkung von 1 Aeq. Wasser aus dem Kalihydrat, denselben Körper. Ebenso Strychnin. Ausserdem hat auch *A. W. Hoffmann* nachgewiesen, dass dieses Chinolin mit dem Leukolin (Leukol von *Runge*) des Steinkohlentheeröls identisch ist.

Die Chinasäure, $C^{14}H^{16}O^{8}+4H^{2}O$, gehört, wie neuere Untersuchungen dargethan haben, den Chinarinden ebenso eigenthümlich an, wie die Mekonsäure dem Opium. Sie ist besonders interessant durch die Producte, welche aus ihrer Zersetzung durch die Wärme hervorgehen, und welche neuerdings Gegenstand einer höchst sorgfältigen Untersuchung durch *Wöhler* gewesen sind. Zu diesen Producten gehören unter anderen Benzoësäure, Carbolsäure (Phenyloxyd), spirylige Säure, Benzol und Chinon. Dieses letztere, welches schon früher als ein Product der trockenen Destillation der Chinasäure von *Woskresensky* entdeckt und Chinoyl genannt wurde, ist besonders charakteristisch für die Chinasäure und ausserdem höchst interessant durch die merkwürdigen Producte, worin es unter gewissen äusseren Einflüssen sich umwandelt. Es wird in grösster Menge erhalten, wenn 1 Th. Chinasäure oder chinasaurer Kalk mit 4 Th. Braunstein und 1 Th. Schwefelsäure, die mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser vorher verdünnt worden ist, vermischt, in einem Gefässe, welches sehr geräumig sein muss, um ein Uebersteigen der Masse zu vermeiden, destillirt wird. Man erwärmt gelinde und entfernt, sobald die Reaction beginnt, das Feuer, weil die Masse sich dann von selbst hinreichend warm erhält. Das Destillat wird durch ein mehrere Fuss langes Rohr geleitet und in einem darunter gestellten Glaskolben aufgefangen: beide müssen gut abgekühlt werden. Das Chinon krystallisirt grösstentheils in dem Rohre, während eine Lösung davon mit freier Ameisensäure in den Kolben hinabfliesst. Mit dieser letzteren Flüssigkeit spült man die Krystalle aus dem Rohre auf ein Filtrum, wäscht sie darauf mit ein wenig kaltem Wasser ab und trocknet sie im luftleeren Raume über Chlorcalcium.

Das Chinon hat eine grössere Neigung zu krystallisiren, als irgend ein anderer Körper. Bei der Sublimation selbst kleiner Quantitäten erhält man es häufig in zolllangen durchsichtigen gelben Krystallen. Es schmilzt leicht und krystallisirt beim Erkalten. Es löst sich in siedendem Wasser in Menge mit gelbrother Farbe auf und schiesst daraus beim Erkalten in langen Prismen an, die aber eine weniger rein-gelbe Farbe haben und weniger durchsichtig sind, als die sublimirten, was von der grossen Neigung des Chinons, in Auflösung zerstört zu werden, abhängt. Es verwandelt sich nämlich allmälig in einen braunen huminartigen Körper. Seine Auflösung färbt die Haut braun, und diese Färbung lässt sich nicht wieder wegwaschen. Es ist so flüchtig, dass es sich wie Campher von einer Seite der Flasche auf die andere sublimiren lässt. Sein starker, Nase und Augen reizender Geruch lässt in der Nase einen Geruch zurück, welcher dem von Jod nicht unähnlich ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{25}H^{16}O^{8}$; durch Assimilation von noch 4 Aeq. Wasserstoff, z. B. beim Zusammenbringen mit Jodwasserstoffsäure, welche reducirt wird, oder mit schwefeliger Säure, welche durch Zersetzung von Wasser in Schwefelsäure verwandelt wird, geht es in Hydrochinon ($C^{25}H^{24}O^{8}$) über u. s. w. (Ann. d. Pharm. LI. 145).

Auf die Entstehung dieses Chinons hat nun *Stenhouse* folgende Probe auf Chinasäure in Rinden gegründet: Um eine Rinde auf Chinasäure zu untersuchen, sagt Derselbe, hat man nur nöthig eine Probe davon, etwa ein halbes Loth, mit einer kleinen Menge Kalk zu kochen, die abgegossene Flüssigkeit durch Abdampfen zu concentriren, sodann mit der Hälfte des Gewichts Schwefelsäure und Braunstein in eine Retorte zu bringen und zu destilliren. War die geringste Menge Chinasäure in der Rinde vorhanden, so hat die erste Portion des Destillats die gelbe Farbe und den eigentlichen Geruch des Chinons. Bringt man zu einer Probe der übergegangenen Flüssigkeit einige Tropfen Ammoniak, so wird sie augenblicklich dunkelbraun, nach einigen Minuten schwarzbraun; setzt man einer anderen Probe des Destillats etwas Chlorwasser zu, so verwandelt sich die gelbe Farbe in eine hellgrüne.

e. Coffein aus dem Saamen von Coffea arabica, identisch mit dem Thein aus den Blättern von Thea Bohea und mit dem Guaranin aus dem Guaranasaamen von Paullinia sorbilis, und auch im Maté oder Paraguay Thee, den Blättern einer brasilianischen Stechpalme (Ilex paragayensis) enthalten.

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 336.)

Das Coffein zeigt nur sehr schwache alkalische Eigenschaften, und es schliessen sich ihm in dieser Beziehung, ausser dem bereits erwähnten Narkotin, noch das Piperin, $C^{35}H^{40}N^2O^6$ (vgl. a. a. O. §. 831), und das Theobromin, $C^{18}H^{20}N^2O^4$, an. Letzteres wird aus den Cacaofrüchten erhalten, wenn deren wässeriges Decoct mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, filtrirt und abgedampft, und der Rückstand mit siedendem Weingeist ausgezogen wird. Beim Erkalten des geistigen Auszuges krystallisirt es heraus und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Es ist weiss, krystallinisch, luftbeständig, in Wasser schwer löslich, noch schwerer löslich in Weingeist und Aether.

9. Alkaloide aus Senföl.

a. Thiosinammin, b. Sinammin, c. Sinapolin.

Thiosinammin entsteht durch wechselseitige Durchdringung von Senfoel und Ammoniak, nämlich $C^8H^5NS^2 + NH^3 = C^8H^8N^2S^2$. Durch Behandlung desselben mit Bleioxydhydrat wird es unter Elimination des Schwefels und eines Theiles des Wasserstoffs in Sinammin $= C^8H^6N^2$ verwandelt. Das Sinapolin ensteht unmittelbar aus dem Senfoel durch Einwirkung von Bleioxydhydrat, welches in Schwefelblei und kohlensaures Bleioxyd verwandelt wird. Seine Zusammensetzung ist C^7H^6NO.

10. Alkaloide aus Bittermandelöl.

a. Amarin (Pikramin), $C^{46}H^{36}N^4$, b. Lophin, $C^{46}H^{34}N^4$, mit welchen Namen *Laurent* zwei krystallisirbare basische Körper belegt hat, welche er durch mehr oder weniger mittelbare Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf aetherisches Bittermandelöl erzeugte.

11. Alkaloide aus dem Theeröle.

Bereits vor längerer Zeit hatte *Runge* aus dem ätherischen Steinkohlentheeröle zwei basische ölige Körper abgeschieden, welche er Kyanol und Leukol nannte. Diese beiden Körper sind neuerdings von *Hoffmann* einer gründlichen Untersuchung unterworfen und nachgewiesen worden, dass das Kyanol identisch ist mit der von *Unverdorben* unter den Destillationsproducten des Indigo's und von *Fritzsche* als Zersetzungsproduct der Anthranilsäure entdeckten öligen Base, welche der erstere Krystallin, der letztere Anilin genannt hatte. Er zeigte ferner, dass diese Base ebenfalls identisch ist mit dem Benzidam von *Zinin*, welches dieser durch Behandlung von Nitrobenzid mit Schwefelwasserstoff darstellte. Das Nitrobenzid, $C^{12}H^{10}N^2O^4$, bildet sich gleichzeitig mit Wasser, wenn Benzin oder Benzol ($C^{12}H^{12}$) in rauchende Salpetersäure eingetragen wird. Ueber das Leukolin vgl. S. 138.

Das Anilin, $C^{12}H^{14}N^2$, ist eine ölartige Flüssigkeit, vollkommen farblos, stark lichtbrechend, von aromatischem Geruch, spec. Gew. 1,028, verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell, siedet bei $+ 182°$, ist in Wasser wenig, in Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse löslich; färbt sich an der Luft gelb und verharzt, coagulirt Eiweiss; eine Lösung von Chlorkalk wird durch wenige Tropfen veilchenblau, durch Salpetersäure indigblau gefärbt (daher der Name von *Runge*): wirkt auf Thiere sehr giftig, giebt mit Säuren krystallisirbare Salze (daher die Benennung von *Unverdorben*).

12. Alkaloide aus Rhodanammonium.

a. Melamin, b. Ammelin, c. Ammelid.

Acht Aeq. Rhodanammonium verwandeln sich bei der trockenen Destillation in 5 NH^3, 8 HS, 3 CS^2 und 1 Aeq. Melam, $C^{12}H^9N^{11}$, einen weissgrauen, amorphen, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslichen, in concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure löslichen Körper, welcher mit verdünnter Kalilösung gekocht, unter Mitwirkung von 2 HO in Melamin, $C^6N^6H^6$, und Ammelin, $C^6H^5N^5O^2$, sich zerlegt. Das Melamin ist krystallisirbar, sublimirbar, in Weingeist und Aether unlöslich, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, verbindet sich unter Zutritt von Wasser mit Sauerstoffsäuren zu Salzen. Das Ammelin ist ein krystallinisches Pulver, welches sich beim Erhitzen zersetzt, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich ist, mit den Mineralsäuren zu Salzen sich verbindet. Das Ammelid, $C^{12}H^9N^9O^6$, entsteht, wenn Melam, Melamin oder Ammelin in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Weingeist versetzt wird. Es ist in Wasser, Weingeist, Aether

unlöslich, löslich in Alkalien und starken Säuren, giebt mit Salpetersäure eine krystallinische Verbindung, welche durch Wasser zerlegt wird. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, ebenso durch Schmelzen mit Kalihydrat, werden diese Substanzen in Ammoniak und Cyanursäure (Cyanurénsäure von *Berzelius*) verwandelt.

13. Harnstoff. (Vgl. II. Hauptabschnitt §. 994.)

Berzelius betrachtet den Harnstoff als Ammoniak mit einem organischen Oxyd gepaart, welches er Urénoxyd, $C^2N^2H^2 + O^2$, nennt, und mit dem Cyamelid (unlösliche Cyanursäure) identisch zu sein scheint. Dieser Ansicht gemäss ist Harnstoff Urenoxyd-Ammoniak, $C^2N^2H^2O^2 + N^2H^6$, welches beim Zusammentreffen mit Sauerstoffsäuren sich in Cyanurenoxyd-Ammoniumoxyd verwandelt.

Zu dem Harnstoff in naher Beziehung steht das Kreatin, welches von *Chevreul* bereits im Jahre 1835 in den Flüssigkeiten des Muskelfleisches entdeckt, in letzterer Zeit aber von *Liebig* einer umfassenderen Untersuchung unterworfen, und auch im Harn der Menschen nachgewiesen wurde. Die Zusammensetzung des Kreatins entspricht den stöchiometrischen Verhältnissen $C^8N^6H^{18}O^4$; es enthält im krystallisirten Zustande ausserdem 2 Aeq. Wasser. Es ist in 74,4 Theil Wasser von 18°, viel leichter in kochendem Wasser löslich, sehr wenig in Weingeist. Es ist vollkommen neutral, wird aber durch Erwärmen mit Mineralsäuren unter Ausscheidung von 2 Aeq. Wasser in einen neuen mit alkalischen Eigenschaften begabten Körper, das Kreatinin $= C^8N^6H^{14}O^2$, verwandelt. Auch dieser letztere Körper ist von *Liebig* im Harn der Menschen nachgewiesen worden. In der Fäulniss des Harnes wird das Kreatin zerstört, das Kreatinin aber nicht. Durch Kochen mit Barythydrat und Wasser wird das Kreatin in Harnstoff und dessen Entmischungsproducte, Kohlensäure und Ammoniak, und einen neuen, ebenfalls alkalischen Körper zerlegt. Diesen letzteren nennt *Liebig* Sarkosin; er ist in Aether und Weingeist unlöslich und dadurch hinlänglich von dem damit isomerischen Lactamid und Urethan unterschieden. Ausser den genannten Substanzen, Kreatin und Kreatinin, hat *Liebig* in der Fleischflüssigkeit noch eine eigne Säure aufgefunden, welche er Inosinsäure, von ἴς, ἰνός, Muskel, genannt hat, und welche vielleicht Harnstoff als Paarling enthält.

§. 68.

Bor.

B = 136,20 oder = 10,9.

1. *Vorkommen, Gewinnung und Eigenthümlichkeiten.*
2. *Allgemeines chemisches Verhalten und Verbindungen.*
3. *Borsäure und borsaure Salze.* (*Vgl. II. Hauptabsch.* §. 47.)

Zusatz ad 3. Nach *C. G. Mitscherlich's* Versuchen bringt die Borsäure weder in der Milch noch in Eiweis eine Coagulation hervor. Ihre wässerige Lösung in den Magen der Kaninchen injicirt löst die kleinen runden Schleimzellen allmälig auf, die obere Schleimschicht fehlt meistens ganz oder ist in nur lose aufliegenden formlosen weisslichen oder röthlichen Schleim verwandelt; die Tunica propria des Magens sowohl als des oberen Theiles des Dünndarms ist stark entzündet. Die Symptome der Vergiftung sprechen deutlich für eine schmerzhafte Entzündung im Darmkanale, der Tod erfolgt ohne Paralyse, ohne Krämpfe, nach einer langen Agonie, von Herz und Lunge aus. Die Gewalt des Giftes ist zwar gross, aber ziemlich langsam; eine Drachme tödtete das Kaninchen nach 17 Stunden. — Auf die menschliche Haut äusserte die wässerige Lösung keine Wirkung. — Eine umfangreichere Arbeit über die Einwirkung der Borsäure und ihrer Präparate, insbesondere des Boraxes, auf den gesunden und kranken Organismus hat unlängst Dr. *L. Binswanger*, Assistent im Krankenhause zu Augsburg veröffentlicht. Die Resultate der vom Verf. angestellten Versuche sind in der Hauptsache folgende: Der Borax wirkt nicht bemerk- und nachweisbar auf das Blut, die Borsäure löst das Fibrin und Casein auf, wirkt auf verhärtetes Albumin nicht; der Borax wird in's Blut aufgenommen und durch die Nieren abgeschieden; er wirkt in keiner Gabe auf das Nervensystem, geht in der gewöhnlichen Dosis unbenutzt mit dem Harn ab, ohne dessen Menge zu vermehren, schwächt in grösseren Gaben die Verdauung und Resorption, geht daher dann auch unabsorbirt mit den Darmausleerungen ab. Eine halbe bis zwei Drachmen erregen Erbrechen oder Brechreiz, der Speichel wird etwas mehr alkalisch. Die Borsäure geht noch schneller in den Harn über, erregt in höheren Gaben Erbrechen. Der

Tartarus boraxatus wirkt ganz wie andere Weinsteinsalze, besonders diuretisch, ebenso das Kali- und Ammoniumsalz. Bei Frauen bewirkt der Tartarus boraxatus nur etwas Diarrhöe und vermehrte Harnabsonderung, ohne dabei Congestionen vom Kopf abzuleiten; emmenagog wirkt der Borax und die Borsäure niemals. Aeusserlich angewandt leistete der Borax mit Oel bei Verbrennungen und mit Salbe bei Erfrierung gute Dienste. Bei längerem inneren Gebrauche bemerkte Dr. B. einen impetiginösen Ausschlag an den Beinen, wahrscheinlich in Folge der gestörten Verdauung. In grossen Gaben erregte er Darmentzündung, ist also dann ein ätzendes Gift. Harnsteine und reine Harnsäure wurden vom Borax gut gelöst*).

§. 69.

Kiesel.

Si = 277,31 oder 22,2.

1. *Vorkommen im anorganischen und organischen Reiche, Gewinnung und Eigenthümlichkeiten.*

2. *Allgemeines chemisches Verhalten und Verbindungen.*

(vgl. S. 19.)

§. 70.

Fluor.

Fl = 233,80 oder 18,7.

1. *Vorkommen im anorganischen Reiche.*

2. *Allgemeines chemisches Verhalten und Eigenthümlichkeiten.*

(vgl. S. 17.)

B. Metalle.

§. 71.

Kalium.

K = 489,92 oder 39,2.

1. *Vorkommen im Mineral- und Pflanzenreiche.*

2. *Darstellung in reiner Form und besondere Eigenthümlichkeiten in solchem Zustande.*

3. *Diagnostische Eigenthümlichkeiten der Kaliumverbindungen im Allgemeinen: Sauerstoffverbindungen, Sauerstoffsalze, Schwefelverbindungen, Haloidsalze.*

(vgl. II. Hauptabschnitt §. 578 u. ff.)

---

*) Pharmakologische Würdigung der Borsäure, des Boraxes und anderer borsaurer Verbindungen in ihrer Einwirkung auf den gesunden und den kranken Organismus. Ein Beitrag zur organischen Chemie und Heilmittellehre von Dr. *L. Binswanger*. Eine von der medic. Facultät zu München im Jahre 1845 gekrönte Preisschrift (München. *J. Palm.*).

4. *Pharmacologisch wichtige Kaliumverbindungen.*
   a. *Kohlensaures Kali, rohes (Alkalimetrie), gereinigtes, reines, doppeltkohlensaures Kali)* (*a. a. O.* §. **586** *u. ff.*).
   b. *Aetzkali oder Kaliumoxydhydrat* (*a. a, O.* §. **595**).
   c. *Schwefelsaures Kali: neutrales und saures* (*a. a. O.* §. **635** *u. ff.*).
   d. *Salpetersaures Kali* (*a. a. O.* §. **625**).
   e. *Chlorsaures Kali* (*a. a. O.* §. **601**).
   f. *Oxalsaures Kali.*
   g. *Essigsaures Kali* (*a. a. O.* §. **582**).
   h. *Weinsteinsaures Kali: saures und neutrales weinsteinsaures Kali* (*a. a. O.* §. **975** *und* **643** *u. ff.*).
   i. *Schwefelkalium* (*a. a. O.* §. **630.**).
   k. *Chlorkalium.*
   l. *Jodkalium* (*a. a. O.* §. **620.**).
   m. *Cyan-Eisen-Kalium, gelbes* (*a. a. O.* §. **609.**).
   n. *Cyankalium* (*a. a. O.* §. **617.**).

(Vergl. II. Hauptabsehnitt §. 578 u. ff.)

Zusätze ad 4. a. Die Pharm. Bor. Ed. VI. hat vom kohlensauren Kali drei Arten aufgenommen, nämlich:

1. Rohes kohlensaures Kali (Kali carbonicum crudum): Eine feste, an der Luft zerfliessliche, weissliche Salzmasse von laugenhaftem Geschmacke, mit Säuren aufbrausend. Es besteht aus Kali, Kohlensäure und Wasser, vermischt mit schwefelsaurem Kali, Chlorcalcium, Kieselerde, Thonerde und Metalloxyden. Sie muss mindestens 70 Proc. reines kohlensaures Kali enthalten. Sie wird an verschiedenen Orten sowohl in Europa, als Nordamerika, aus Holzasche bereitet.

   (Ob eine rohe Pottasche die angegebene Menge reinen kohlensauren Kali's enthält, ergiebt sich am sehnellsten, wenn 100 Gr. davon in einem Becherglase mit Wasser übergossen und dazu allmälig 200 Gr. officinelle Salpetersäure von 1,20 zugesetzt werden. Die Mischung muss nach beendetem Aufbrausen entweder neutral oder noch alkalisch reagiren. Reagirt die Mischung sauer, so war der Gehalt an kohlensaurem Kali geringer als 70 Proc., reagirt sie alkalisch, so ist er grösser.)

2. Gereinigtes kohlensaures Kali (Kali carbonicum depuratum). Nimm rohes kohlensaures Kali einen Theil, übergiesse es mit zwei Theilen kaltem gemeinem Wasser. Stelle die Mischung einige Zeit, indem man fleissig umrührt, hin. Die filtrirte Flüssigkeit dampfe man in einem blanken eisernen Kessel zur Trockniss ab, darauf werde sie in einer gleichen Menge kaltem gemeinem Wasser gelöst und die filtrirte Auflösung zur Trockniss abgeraucht. Die salzige Masse bringe man noch warm in ein gläsernes Gefäss und bewahre sie in demselben wohl verstopft auf. — Es sei ein sehr weisses grobes Pulver, von Kiesel- und Alaunerde, auch von fremdartigen Salzen und Metallen so viel als möglich frei.

3. Reines kohlensaures Kali (Kali carbonicum purum) Nimm: pulverisirten gereinigten Weingeist drei Pfund, pulverisirten gereinigten Salpeter anderthalb Pfund. Für sich gut getrocknet, mische sie und bringe das Gemenge auf die Weise in eine hinreichend geräumige eiserne Pfanne, dass es einen Kegel darstellt. Darauf zünde das Gemisch gegen die Spitze des Kegels durch eine glühende Kohle an und siehe darauf, dass nach beendigter Verbrennung kein Theilchen von dem Feuer unberührt bleibe. Die dadurch entstandene, völlig erkaltete kohlige Masse übergiesse man mit zwei Pfund kaltem Wasser und lasse sie unter öfterem Umrühren einige Zeit hindurch stehen. Darauf filtrire, ohne auszuwaschen, und bringe die farblose Flüssigkeit in einem polirten eisernen Gefässe durch Abrauchen zur Trockniss. Den noch warmen zerriebenen Rückstand sehütte sogleich in ein erwärmtes gläsernes Gefäss und bewahre ihn in demselben gut versehlossen auf.

   Es sei ein grobes sehr weisses Pulver, an der Luft leicht zerfliesslich, in gleichen Theilen Wasser löslich, von Chlorkalium und Thonerde soviel es geschehen kann, von Metallen, ausgenommen eine sehr kleine Menge Eisen, gänzlich frei.

ad b. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat vom Aetzkali drei Arten aufgenommen, nämlich:

1. Trockenes Kalihydrat (Kali hydricum siccum). Kalihydratauflösung, frisch bereitet, dampfe man schnell in einem silbernen Gefässe ab, bis ein, auf kaltes Blech gefallener Tropfen erstarrt. Darauf bringe man es bei gelindem Feuer unter beständigem Rühren mit einem silbernen Spatel in ein gröbliches Pulver, welches man noch warm in ein erwärmtes Gefäss schütte und es in demselben wohl verschlossen aufbewahre. — Es sei ein weisses Pulver, von Kohlensäure und fremdartigen Salzen, Kiesel- und Thonerde so viel als möglich frei.
2. Geschmolzenes Kalihydrat (Kali hydricum fusum). Kalihydratauflösung, frisch bereitet, rauche man schnell in einem silbernen Gefässe ab, welches so lange dem Feuer ausgesetzt wird, bis die Masse darin wie Oel fliesst. Darauf giesse man es in eine warm gemachte Form aus, bringe die beinahe erkalteten Stängelchen sogleich in ein gut verschliessbares Gefäss und bewahre sie auf. Es sei weiss.
3. Kalihydratauflösung (Liquor Kali hydrici). Nimm gereinigtes kohlensaures Kali zwei Pfund. Nachdem es in ein eisernes Gefäss gebracht worden, giesse darauf das zehnfache an gemeinem heissem Wasser. Koche und füge allmälig hinzu ein Pfund frisch gebrannten Kalk, welchen man vorher mit drei Theilen gemeinem Wasser in einen dickflüssigen Brei verwandelt hat, bis eine herausgenommene Probe von der abgeklärten Flüssigkeit beim Eingiessen in etwas Salzsäure nicht braust. Die in gläserne, wohl zu verstopfende Flaschen gebrachte Flüssigkeit wird, nachdem sie sich abgeklärt, abgegossen und eingedampft, bis vier Unzen derselben ein Gefäss anfüllen, welches im Stande ist, drei Unzen destillirten Wassers aufzunehmen.

   Man bewahre sie in gläsernen Flaschen, mit gläsernen (mit Talg bestrichenen) Stöpseln verschlossen, auf. — Sie sei klar, farblos, oder ein wenig gelblich, von Kohlensäure, so weit als möglich frei. Das spec. Gewicht sei = 1,335 bis 1,340.

ad c. Vom schwefelsauren Kali ist in der Ph. Bor. VI. Ed. aufgenommen:

1. Rohes schwefelsaures Kali (Kali sulphuricum crudum). Ein neutrales Salz in zusammenhängenden, harten, weissen Krystallen, von bitterlichem Geschmacke, in sechszehn Theilen kaltem und vier Theilen heissem Wasser, aber nicht in höchst rectificirtem Weingeist löslich, an der Luft nicht feucht werdend, auch nicht verwitternd. Es besteht aus Kali und Schwefelsäure, mehr oder minder mit schwefelsaurem Natron vermengt. Es wird in chemischen Fabriken bereitet; zu verwerfen ist dasjenige, welches mit Metallen verunreinigt ist.
2. Gereinigtes schwefelsaures Kali (Kali sulphuricum depuratum). Es werde aus dem rohen schwefelsauren Kali bereitet, wie gereinigtes chlorsaures Kali. — Es sei weiss, von schwefelsaurem Natron frei.

   (Der Gehalt an schwefelsaurem Natron ergiebt sich, wenn man 11 Gr. des vollkommen trockenen Salzes und 15¼ Gr. krystallisirtes Chlorbaryum in einem Porcellanpfännchen mit zwei Unzen destillirtem Wassers übergiesst, aufkocht, filtrirt und zu dem Filtrat einige Tropfen aufgelösten Chlorbaryums zufügt — entsteht abermals eine Trübung, so war das Kalisalz natronhaltig, wofern es im Uebrigen nicht durch kohlensaures Kali weder in der Kälte noch in der Wärme gefällt wurde.

ad d. Vom salpetersauren Kali ist in der Pharm. Bor. Ed. VI. aufgenommen:

1. Roher Salpeter (Kali nitricum crudum). Ein Salz in säulenförmigen, weisslichen, in vier Theilen kaltem und der Hälfte heissem Wasser lösbaren Krystallen; auf glühende Kohlen geworfen verpuffend, von etwas scharfem, kühlendem Geschmack. Es besteht aus Kali und Salpetersäure, mit verschiedenen fremdartigen Substanzen, vorzüglich Chlornatrium und Chlorkalium vermischt. Es wird in Salpeterfabriken bereitet, vornämlich aber aus Ostindien zu uns gebracht.
2. Gereinigter Salpeter (Kali nitricum depuratum). Es wird aus dem rohen salpetersauren Kali bereitet, wie gereinigtes chlorsaures Kali. — Es seien weisse, von Chlornatrium und Chlorkalium so viel als möglich freie Krystalle.

ad e. Vom chlorsauren Kali ist in der Ph. Bor. Ed. VI. aufgenommen:

1. Rohes chlorsaures Kali (Kali chloricum crudum). Ein Salz in blätterigen weissen glänzenden Krystallen, in sechszehn Theilen kaltem und zwei Theilen heissem Wasser lösbar, mit Schwefel erwärmt oder gestossen verpuffend. Es besteht aus Kali und Chlorsäure, mehr oder minder mit Chlorkalium vermischt. Es wird in chemischen Fabriken bereitet.
2. Gereinigtes chlorsaures Kali (Kali chloricum depuratum). Nimm: chlorsaures Kali so viel du willst und löse es in einer hinreichenden Menge (4 — 5 Theilen) heissem destillirten Wasser. Die heisse Flüssigkeit filtrire man und bringe sie in Krystalle,

welche du gut ausgesüsst und getrocknet aufbewahrest. Es seien blendend weisse, glänzende Krystalle, so viel als möglich frei von Chlorkalium.

ad g. Die Ph. Bor. Ed. VI. giebt zur Bereitung des essigsauren Kali's nachstehende Vorschrift:

Essigsaures Kali (Kali aceticum). Nimm reines kohlensaures Kali sechs Unzen, concentrirten Essig sechszehn Unzen oder soviel als zur Neutralisation erfordert wird. Die Flüssigkeit erwärme man im Dampfbade in einem Porcellangefäss, darauf werde sie filtrirt und unter Rühren bei einer Wärme von 50 bis 60° C. bis zur Trockniss abgeraucht. Die Salzmasse bringe noch warm in ein gläsernes Gefäss und bewahre sie in demselben gut verstopft auf.

Es sei ein krystallinisches, sehr weisses, beinahe neutrales Pulver, in zwei Theilen Wasser, in vier Theilen höchst rectificirtem Weingeist löslich, von metallischen Verunreinigungen gänzlich frei.

ad h. Vom weinsteinsauren Kali hat die Ph. Bor. Ed. VI. folgende Arten aufgenommen.

1. Weinsteinsaures Kali (Kali tartaricum). Nimm gereinigtes kohlensaures Kali zwei Pfund, gereinigten, von weinsteinsaurem Kalk befreiten Weinstein vier und ein halbes Pfund. Jedes für sich trage allmälig in sechs Pfund gemeinen heissen Wassers ein. Wenn nach beendigtem Aufbrausen die Auflösung nicht alkalisch sein sollte, werde noch so viel gereinigtes kohlensaures Kali hinzugesetzt, dass es ein wenig vorherrscht. Darauf werde die Flüssigkeit krystallisirt. Die gesammelten und getrockneten Krystalle werden aufbewahrt. — Es seien weisse durchsichtige Krystalle, von metallischen Verunreinigungen gänzlich, von fremdartigen Salzen, so viel es geschehen kann, frei.
2. Weinsteinkrystalle (Tartarus depuratus crystallisatus). Ein festes Salz in weissen harten Krystallen, von saurem Geschmack, in 170 bis 180 Theilen kaltem und 18 Theilen siedendem Wasser löslich, aus Kali, Weinsteinsäure und Wasser bestehend. Mehrentheils enthält es weinsteinsauren Kalk eingemengt. Es wird besonders im mittäglichen Europa in chemischen Fabriken durch Reinigung des rohen Weinsteins bereitet. — Es sei von metallischen Verunreinigungen gänzlich frei.
3. Pulverisirter gereinigter Weinstein (Tartarus depuratus pulveatus). Es ist sehr weisses und sehr feines Pulver von krystallisirtem gereinigten Weinstein. Zum pharmaceutischen Gebrauche wird es folgendermassen vom weinsteinsauren Kalk befreiet:

   Nimm gepülverten gereinigten Weinstein zehn Pulver, giesse darauf eine Mischung aus ebensoviel destillirtem Wasser und einem Pfund roher Chlorwasserstoffsäure, digerire im Wasserbade unter zuweiligem Umrühren einige Stunden hindurch und lasse dann 24 Stunden ruhig stehen. Nachdem schütte das Ganze auf ein leinenes Seihetuch und süsse zuerst mit gemeinem, endlich mit destillirtem Wasser aus, bis die abfliessende Flüssigkeit von Salzsäure möglich frei sich zeigt. Den Rückstand trockene in mässiger Wärme.

ad i. Vom Schwefelkalium sind in der Ph. Bor. Ed. VI. aufgenommen:

1. Schwefelkalium (Kalium sulphuratum). Nimm gereinigten Schwefel einen Theil, reines kohlensaures Kali zwei Theile. Mit einander vermischt setze man sie in einem hinreichend geräumigen und bedeckten Tiegel einem gelinden Feuer aus, bis sie nach beendigtem Aufbrausen sich zu einer gleichförmigen Masse vereinigt haben, welche man auf eine eiserne Platte oder in einen eisernen Mörser aufgiesse. Die erkaltete Masse bringe man in ein gröbliches Pulver, welches man sogleich in ein gut zu verschliessendes Gefäss schütte und aufbewahre. — Es sei von grünlichgelber Farbe, in zwei Theilen destillirtem Wasser vollkommen löslich. (Dass dieses Präparat ungeachtet des hier gewählten Namens „Schwefelkalium“ nicht als solches allein zu nehmen sei, geht aus dem im II. Hauptabschnitte §. 631. Mitgetheilten hinreichend hervor.)
2. Schwefelkalium zum Bade (Kalium sulphuratum pro balneo). Nimm sublimirten Schwefel einen Theil, getrocknetes rohes kohlensaures Kali zwei Theile. Es werde auf die nämliche Weise wie das Schwefelkalium bereitet, nur dass die Anwendung eines eisernen Tiegels gestattet ist. Man bewahre es in einem gut zu verschliessenden Gefässe auf. — Es sei von gelbgrüner Farbe, in destillirtem Wasser nicht gänzlich lösbar.

Ad l. Die Ph. Bor. ed. VI. schreibt zur Darstellung des Jodkaliums folgendes neues ahren vor:

Jodkalium (Kalium iodatum). Nimm Jod sechs Unzen, gefeiltes Eisen zwei Unzen. Giesse sechsunddreissig Unzen destillirten Wassers darauf,

erwärme es in einer Porcellanschaale bis zu 40 — 50° C. und erhalte es in demselben Wärmegrad unter öfterem Umrühren, bis die zu Anfang braune Flüssigkeit farblos geworden ist. Darauf werde filtrirt, das nicht aufgelöste Eisen gut abgespült, die filtrirte Flüssigkeit in die nämliche Schaale zurückgebracht, und in derselben zwei Unzen Jod aufgelöst. Nach dem Erwärmen giesse allmälig fünf Unzen in destillirtem Wasser gelöstes reines kohlensaures Kali oder so viel davon hinzu, dass das Eisenoxydulоxyd vollständig gefällt werde. Das Gemenge setze man eine Stunde lang einer Temperatur von 100° aus, bringe es dann auf ein Filtrum, süsse sorgfältig aus, und der filtrirten Flüssigkeit mische so viel Jodwasserstoffsäure hinzu, dass sie vollkommen neutral erscheint. Endlich werde sie in Krystalle gebracht, welche man vorsichtig aufbewahre.

Es seien würfelige weisse Krystalle, weder durch anhängende Säure, noch durch Kali verunreinigt, in $\frac{3}{4}$ Theilen Wasser und 6 Theilen höchst rectificirtem Weingeist löslich.

Eine zum oben erwähnten Gebrauche hinreichend geeignete Jodwasserstoffsäure kann auf folgende Weise bereitet werden: Jodkalium und Jod, von jedem eine halbe Unze, löse in 15 Unzen destillirtem Wasser unter Reiben auf. In die Flüssigkeit leite, unter Umrühren Schwefelwasserstoffgas ein, bis die Flüssigkeit entfärbt worden ist, dann setze sie einer gelinden Wärme aus, damit das (überschüssige) Gas völlig ausgetrieben werde. Erkaltet filtrire man endlich.

(Bei der Bereitung des Eisenjodürs muss man sich übrigens wohl hüten, strenge nach dem Wortlaut des Textes der Pharmacopöe zu verfahren, und die Materialien in der Reihefolge wie angegeben, zusammenzubringen. Die Einwirkung zwischen Jod und Eisen könnte leicht so plötzlich und so heftig eintreten, dass die ganze Masse herausgeschleudert würde. Man muss das Jod zuerst mit dem Wasser übergiessen und dann erst unter stetem Umrühren das Eisenpulver zufügen.)

ad m. Des Kalium-Eisencyanürs erwähnt die Pharm. Bor. Ed. VI. folgendermassen:

Ferro-Kalium cyanatum flavum: Meist zusammenhängende, gelbe Krystalle an der Luft mit der Zeit verwitternd, von süsslichem Geschmack, in vier Theilen kaltem und zwei Theilen heissem Wasser löslich, sehr wenig in höchst rectificirtem Weingeist, aus Kalium, Eisen, Cyan und Wasser bestehend. Es müssen die grösseren, nicht verwitternden, von schwefelsaurem Kali und anderen fremdartigen Einmengungen feiren Krystalle ausgewählt werden. Es wird in chemischen Werkstätten bereitet.

Das Kalium-Eisencyanid ist unter den Reagentien unter dem Namen Ferro-Kalium cyanatum rubrum angeführt.

§. 72.

Natrium.

Na = 290,9 oder 23,3.

1. *Vorkommen im anorganischen und im organischen Reiche.*
2. *Darstellung in reiner Form und besondere Eigenthümlichkeiten.*
3. *Diagnostische Eigenthümlichkeiten der Natriumverbindungen im Allgemeinen: Sauerstoffverbindungen, Sauerstoffsalze, Schwefelverbindungen, Haloidsalze.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 767 u. ff.)

4. *Pharmakologisch-wichtige Natriumverbindungen:*
   a. *Chlornatrium (a. a. O.* §. **801** *u. ff.)*
   b. *Jodnatrium (a. a. O.* §. **793)**
   c. *Schwefelsaures Natron (a. a. O.* §. **813** *u. ff.)*
   d. *Unterschwefeligsaures Natron (a. a. O.* §. **797)**.
   e. *Kohlensaures Natron: rohes, gereinigtes, doppeltkohlensaures und reines kohlensaures Natron (a. a. O.* §. **777** *u. ff.)*.
   f. *Aetznatron oder Natriumoxyd-Hydrat (a. a. O.* §. **705)**.
   g. *Phosphorsaures Natron (a. a. O.* **809)**.

h. Salpetersaures Natron (*a. a. O.* §. **805**).
i. Borsaures Natron (*a. a. O.* §. **317**).
k. Chlorsaures Natron (*a. a. O.* §. **789**).
l. Chlornatron (*a. a. O.* §. **785**).
m. Essigsaures Natron (*a. a. O.* §. **775**).
n. Weinsteinsaures Kali-Natron (*a. a. O.* §. **983**).
o. Weinsteinsaures Borsäure-Kali-Natron (*a. a. O.* §. **971**).
p. Natronseife (*a. a. O.* §. **865**).

Zusätze ad 4. a. Die Ph. Bor. Ed. VI. bemerkt vom Chlornatrium nur Folgendes: Chlornatrium (Natrium chloratum) Der Luft ausgesetzt, darf es nicht feucht werden.

ad c. In der Ph. Bor. Ed. VI. ist das schwefelsaure Natron in drei verschiedenen Formen aufgenommen, nämlich:

1. Rohes schwefelsaures Natron (Natrum sulphuricum crudum). Ein Salz in krystallinischen, durchsichtigen, an der Luft zerfallenden weissen Stücken, in beinahe drei Theilen kaltem und $\frac{1}{3}$ heissem Wasser löslich, von bitterem, kühlendem Geschmack. Es besteht aus Natron, Schwefelsäure uud Wasser, bisweilen mit mehr oder weniger Chlornatrium gemischt. Es wird in chemischen Fabriken bereitet. Zu verwerfen ist das, welches durch Metalle verunreinigt ist.
2. Gereinigtes schwefelsaures Natron (Natrum sulphuricum depuratum). Es werde aus dem rohen schwefelsauren Natron wie gereinigtes chlorsaures Kali bereitet. — Es seien weisse durchsichtige Krystalle, an der Luft verwitternd, von Chlornatrium so viel als möglich frei.
3. Trockenes gereinigtes schwefelsaures Natron (Natrum sulphuricum depuratum siccum). Es werde aus gereinigtem schwefelsauren Natron wie das trockene gereinigte kohlensaure Natron bereitet. — Es sei ein sehr feines weisses Pulver, von etwas bitterem, erwärmendem Geschmack.

Ad e. Die Ph. Bor. Ed VI. hat vier Arten von kohlensaurem Natron aufgenommen, nämlich:

1. Rohes kohlensaures Natron (Natrum carbonicum crudum). Ein Salz in krystallinischen, weissen, durchscheinenden Stücken, an der Luft verwitternd, von kühlend laugenhaftem Geschmack, in zwei Theilen kaltem und einer gleichen Menge heissem Wasser löslich, aus Natron, Kohlensäure und Wasser bestehend, häufig mit eingemengtem schwefelsauren Natron, Chlornatrium und Schwefelnatrium. Es wird in chemischen Fabriken bereitet. Verwerflich ist das mit Metallen verunreinigte.
2. Gereinigtes kohlensaures Natron (Natrum carbonicum depuratum). Es werde aus rohem kohlensauren Natron bereitet, wie gereinigtes chlorsaures Kali, und in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt. — Es seien weisse, durchscheinende, an der Luft leicht verwitternde Krystalle, von Schwefelnatrium völlig, von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium so viel als möglich frei.
3. Trockenes kohlensaures Natron (Natrum carbonicum depuratum siccum). Gröblich zerriebene Krystalle des gereinigten kohlensauren Natrons setze an einem warmen und trockenen Orte der Luft aus, bis sie in ein vollkommen trockenes Pulver zerfallen sind, welches man durch ein Sieb geschlagen in wohl verstopften Gefässen an einem trockenen Orte aufbewahre. Es sei ein sehr zartes und weisses Pulver von laugenhaftem, erwärmendem Geschmacke.
4. Doppelt-kohlensaures Natron (Natrum carbonicum acidum). Es ist sehr weisses Salz in krystallinischen Rinden, von mildem Geschmack, an der Luft nicht verwitternd, in dreizehn Theilen Wasser, nicht in Weingeist lösbar. Es besteht aus Natron, Kohlensäure und Wasser. Es wird in chemischen Fabriken bereitet. Zu verwerfen ist das mit Metallen verunreinigte und auch dasjenige, dem einfach kohlensaures und schwefelsaures Natrum und Chlornatrium beigemischt sind.

Ueber die Temperatur von 70° hinaus fängt dieses letztere Salz an, Kohlensäure zu verlieren, so dass Bestimmungen in höheren Temperaturen nicht mehr genau werden.

Ad g. Die Ph. Bor. Ed. VI. erwähnt des phosphorsauren Natrons wie folgt:

Phosphorsaures Natron (Natrum phosphoricum). Nimm Phosphorsäure, destillirtes Wasser, von jedem anderthalb Pfund. Nachdem sie gemischt und erwärmt worden, füge man allmälig hinzu, gereinigtes kohlensaures Natron ein Pfund oder so viel, dass es vorwaltet. Die filtrirte Flüssigkeit bringe man in Kry-

stalle, welche man gesammelt, abgespült und getrocknet in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahre. — Es seien weisse, frisch durchsichtige, hernach undurchsichtige; an der Luft verwitternde Krystalle, von mildem Geschmack, in vier Theilen kaltem und zwei Theilen heissem Wasser löslich.

Das phosphorsaure Natron (und ebenso auch der Borax) verhält sich in wässeriger Lösung gegen viele Stoffe einer verdünnten Lösung von reinem oder kohlensaurem Natron ähnlich. Es löst z. B. Schwefel unter Bildung von unterschwefeligsaurem Natron als Schwefelkalium auf.

ad h. In der Ph. Bor. Ed. VI. sind zwei Arten des salpetersauren Natrons aufgenommen, nämlich:

1. Rohes salpetersaures Natron (Natrum nitricum crudum). Ein Salz in weisslichen Krystallen, an trockener Luft unveränderlich, an feuchter endlich zerfliessend, in drei Theilen kaltem und beinahe einem halben Theil heissem Wasser löslich, von etwas scharfem, mit einer Empfindung von Kälte verbundenen Geschmack. Es besteht aus Natron und Salpetersäure, bisweilen mit eingemengtem Chlorcalcium. Mit Metall darf es nicht verunreinigt sein. Es wird aus Süd-Amerika zu uns gebracht.
2. Gereinigtes salpetersaures Natron (Natrum nitricum depuratum). Es werde aus dem rohen salpetersauren Natron wie gereinigtes chlorsaures Kali dargestellt. — Es seien weisse, durchscheinende, von Kalk freie Krystalle.

Ad i. Die Ph. Bor. Ed. VI. erwähnt des Boraxes folgendermassen:

Borax (Borax s. Natrum boracicum c. Aqua). Ein Salz in weissen, harten, an der Luft ein wenig verwitternden krystallinischen Stücken, von süsslich laugenhaftem Geschmack, in zwölf Theilen kalten und zwei Theilen heissen Wassers löslich, bei gelindem Feuer aufschwellend, bei stärkerem verglasend. Es besteht aus Natron, Boraxsäure und Wasser. Es wird sowohl aus dem in der Natur vorkommenden Borax, Tinkal genannt, welcher im tibetanischen Reiche gefunden wird, als auch aus Borsäure und kohlensaurem Natron bereitet.

Ad m. Die Ph. Bor. Ed. VI. erwähnt des essigsauren Natrons wie folgt:

Essigsaures Natron (Natrum aceticum). Nimm rohen farblosen Essig dreissig Pfund, setze hinzu rohes kohlensaures Natron vier Pfund, oder so viel erforderlich ist, dass das Natron ein wenig vorwaltet. Die durch Abrauchen concentrirte, dann filtrirte Flüssigkeit bringe man in Krystalle. Die übrigbleibende Flüssigkeit werde abgedampft, so lange noch wenig gefärbte Krystalle erhalten werden. Was an Flüssigkeit jetzt noch übrig ist, kann durch Abdampfen zur Trockene und durch Schmelzen, hernach durch Auflösen in Wasser und Krystallisation ebenfalls in Gebrauch genommen werden. Die erhaltenen Krystalle werden durch wiederholte Krystallisation gereinigt, abgespült, getrocknet und in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt. — Es seien weisse, durchscheinende, an der Luft etwas verwitternde, in drei Theilen Wasser, zwanzig Theilen höchst rectificirtem Weingeist lösliche Krystalle, von metallischen Verunreinigungen, von den in kohlensaurem Natron vorkommenden fremdartigen Salzen so weit als möglich frei.

ad n und o. Die Ph. Bor. Ed. VI. erwähnt des weinsteinsauren Kali-Natrons und des Boraxweinsteins folgendermassen:

Weinsteinsaures Kali-Natron (Natro-Kali tartaricum). Nimm gereinigtes kohlensaures Natron vier Pfund. Löse es in heissem gemeinen Wasser vier und zwanzig Pfund. Der kochenden Auflösung füge allmälig hinzu fünf Pfund von weinsteinsaurem Kalk befreiten, gereinigten Weinstein oder so viel nöthig ist, dass das Natron fast gesättigt werde. Die filtrirte Flüssigkeit bringe man in Krystalle, die gesammelt und abgespült getrocknet werden. Es seien grosse, weisse, durchscheinende Krystalle, in zwei Theilen Wasser löslich, von mild salzigem Geschmack, frei von metallischen Verunreinigungen.

Boraxweinstein (Tartarus boraxatus). Nimm Borax ein halbes Pfund, löse in einer Porcellanschaale in fünf Pfund kochenden destillirten Wassers auf und füge dazu ein und ein halbes Pfund von weinsteinsaurem Kalk gereinigten Weinstein. Die filtrirte Lösung werde im Wasserbade bei gelinder Wärme verdampft, bis sie eine zähe und nach dem Erkalten zerbrechliche Masse darstellt. Darauf wird die noch warme Masse aus dem Gefässe herausgenommen, zu dünnen Scheiben ausgezogen, auf Papier gelegt, bei gelinder Wärme getrocknet und gepülvert sogleich in ein vorher erwärmtes Glas gethan, welches gut verschlossen wird. — Es sei ein weisses, leicht feucht werdendes Pulver, von saurem Geschmack, in gleichviel Wasser löslich. (Vgl. S. 382.)

Ad p. Zur Bereitung der Natronseife schreibt die Ph. Bor. Ed, VI. nachstehendes Verfahren vor:

Medicinische Seife (Sapo medicatus). Nimm frisches Schweinschmalz, Provenceröl, von jedem ein Pfund. Nachdem das Ganze in einem Porcellangefässe bei gelinder Wärme geschmolzen worden, mische allmälig hinzu frisch bereitete Aetznatronlauge vierzehn Unzen. Das Gemisch setze im Wasserbade einer Temperatur von 40 bis 50° durch drei bis vier Stunden aus, unter zuweiligem Umrühren und Zusatz von 4 bis 6 Unzen oder so viel destillirtem Wasser, dass es eine homogene Masse werde, bis es zu erhärten beginnt. Hierauf stelle das Gefäss durch 2 bis 3 Tage an einem mässig warmen Orte bei Seite, bis die Seife vollständig erhärtet erscheint, worauf sie, herausgenommen und in Stückchen zerschnitten, mit zwei Theilen destillirten Wassers bei der Temperatur des Dampfbades unter stetem Umrühren gelöst wird. Nachdem dies geschehen, füge allmälig hinzu drei Unzen Aetznatronlauge, und setze das Gemisch unter öfterem Umrühren durch drei bis vier Stunden derselben Temperatur aus; dann mische hinzu eine filtrirte Lösung aus sechs Unzen Chlornatrium in achtzehn Unzen destillirten Wassers, und steigere die Wärme bis zu ungefähr 90 bis 100° C., damit die Seife vollständig abgeschieden werde. Nach dem Erkalten trenne die aufschwimmende Seife von der darunter befindlichen Lauge, spüle sie mit destillirtem Wasser ab, presse zwischen Leinwand allmälig und stark aus, lasse an einem warmen Ort austrocknen und bewahre sie, in Pulver verwandelt, in einem wohlverschlossenen Gefässe.

Es sei ein weisses Pulver, von nicht ranzigem Geruch, mildem Geschmack, von metallischen Einmengungen völlig, von ätzendem und kohlensaurem Natron, ebenso von Chlornatrium so frei als möglich.

(Man wird nach dieser Vorschrift stets sehr leicht eine gute, leicht pulverisirbare Seife erhalten, welche sich von der nach der Vorschrift der früheren Pharmakopöe bereiteten wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie frei ist von eingemengtem Glycerin (vgl. S. 106) und etwas mehr stearinsaures und besonders margarinsaures Natron enthält und dadurch zur Bereitung von Opodeldok anwendbar ist.)

§. 73.

Lithium.

L = 80,37 oder = 6,4.

1. *Vorkommen und Gewinnung als kohlensaures Salz.*
2. *Diagnostische Eigenthümlichkeiten der Lithiumverbindungen im Allgemeinen.*
3. *Vorkommen in Heilquellen.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt S. 119.)

§. 74

Baryum.

Ba = 856,88 oder 68,6.

1. *[illegible]kommen und Gewinnungsweise.*
2. *Diagnostische Eigenthümlichkeiten der Baryumverbindungen im Allgemeinen.*
3. *Pharmakologisch-wichtige Baryumverbindungen.*
   a. *Schwefelsaurer Baryt.* (*II. Hauptabschnitt* § **305** *u. ff.*)
   b. *Chlorbaryum* (*a. a. O.* §. **300.**)
   c. *Jodbaryum* (*a. a. O.* **296** *u. ff.*)

Zusätze ad d. Zur Darstellung des Chlorbaryums giebt die Ph. Bor. Ed. VI. nachstehende Vorschrift:

Nimm geschlemmten natürlichen schwefelsauren Baryt zwei Pfund, höchst fein gepülverte Holzkohlen ein halbes Pfund, Leinöl drei Unzen. Nachdem Alles höchst genau gemischt, wird ein Tiegel ganz damit angefüllt, mit einem Deckel verschlossen, und bei Anfangs gelindem, zuletzt stärkerem Feuer drei Stunden lang geglüht. Sobald der Tiegel wieder erkaltet ist, wird die herausgenommene Masse in feines Pulver verwandelt, eine Unze davon bei Seite gethan, das Uebrige darauf mit acht Pfund gemeinen Wassers gemischt. Zu der erwähnten Mischung werden allmälig zwanzig Unzen Chlorwasserstoffsäure zugefügt oder so viel, dass nach vollendeter Gasentwickelung die Säure etwas vorwaltet. Filtrire hierauf, süsse den Rückstand sorgfältig aus und füge zu der bis auf drei Pfund verdampften Flüssigkeit von der filtrirten Lösung der Anfangs zurückbehaltenen Unze vom Schwefelbaryum in sechs Unzen Wasser so viel zu, als zur vollständigen Abscheidung der beigemengten Metalle erforderlich ist. Die filtrirte Flüssigkeit lasse zur Trockene verdunsten, löse die zurückgebliebene Masse in drei Theilen destillirten Wassers auf und füge so viel Chlorwasserstoffsäure zu, dass diese ein wenig vorwaltet. Die abermals filtrirte Flüssigkeit wird krystallisiren gelassen, die Krystalle werden gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und aufbewahrt. — Sie seien weiss, durchscheinend, an der Luft nicht feucht werdend, in zwei und einem halben Theile kalten, in anderthalb Theilen warmen Wassers löslich, in höchst rectificirtem Weingeist sehr schwer löslich, von Strontian und Metallen frei.

§. 75.

Strontium.

Sr = 547,29 oder 43,8.

1. *Vorkommen und Gewinnung als kohlensaures Salz.*
2. *Diagnostische Eigenthümlichkeiten der Strontianverbindungen im Allgemeinen.*

(Vgl. S. 20.)

§. 76.

Calcium.

Ca = 250 oder 20.

1. *Vorkommen im anorganischen und organischen Reiche, Gewinnung und specielle Eigenthümlichkeiten.*
2. *Diagnostische Eigenthümlichkeiten der Calciumverbindungen im Allgemeinen.*
3. *Pharmakologisch-wichtige Calciumverbindungen:*
   a. *Calciumoxyd und Calciumoxydlösung (Kalkwasser).*
   b. *Kohlensaures Calciumoxyd.*
   c. *Phosphorsaures Calciumoxyd.*
   d. *Chlorcalcium.*
   e. *Chlorkalk (Chlorimetrie).*
   f. *Schwefelcalcium.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 338 u. ff.)

Zusätze ad 3 e. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat von Kalkpräparaten ausser dem Aetzkalk und dem Kalkwasser nur noch den Chlorkalk, welchen sie Calcaria hypochlorosa nennt, aufgenommen und giebt über diesen letzteren nachstehende Mittheilungen:

Calcaria hypochlorosa: Ein krümeliges, schmutzigweisses Pulver, chlorähnlichen Geruch verbreitend, in Wasser unvollständig löslich, in der Luft feucht werdend. Es gebe nicht weniger als zwanzig Procent Chlor aus. Es besteht aus unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium und Kalkhydrat, und wird in chemischen Fabriken bereitet. Es wird in

wohl verschlossenen, vor dem Zutritt des Lichts geschützten Gefässen aufbewahrt, und die Lösung, wenn sie verlangt wird, werde nicht anders als filtrirt dispensirt.

(Man ermittelt sehr schnell, ob ein käuflicher Chlorkalk die im Obigen angegebene Chlormenge ausgiebt, folgendermassen: Man schüttet in einem Becherglase von etwa 6 Unzen räumlichen Inhalt 32 Gr. Eisenpulver, darauf 1 Unze destillirtes Wasser und eine und eine halbe Drachme reine Schwefelsäure. Während die Auflösung des Eisens vor sich geht, wägt man 200 Gr. von dem fraglichen Chlorkalk ab, vermischt denselben in einem Mörser mit Ausguss innig mit 1800 Gr. destillirtem Wasser, giesst die Mischung in eine verhältnissmässig mehr hohe als weite Flasche und lässt die Mischung sich klären. Sobald dieses geschehen, wird auch die Auflösung des Eisens vollendet sein; man tarirt nun die Flasche mit der Chlorkalklösung genau und giesst von der klaren Flüssigkeit behutsam zu der Eisenlösung so lange zu, bis alles Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt ist, oder, was dasselbe ist, bis ein mit einem Glasstab herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit einem Tropfen aufgelösten Kalium-Eisencyanids keine blaue Färbung mehr hervorbringt. Man wägt nun, wie viel zu Erreichung dieses Zweckes von der Chlorkalklösung verbraucht worden. Von der verbrauchten Menge waren aber genau 20 Gr. Chlor ausgegeben worden.)

§. 77.

Magnesium.

Mg = 158,35 oder = 12,7.

1. *Vorkommen im anorganischen und organischen Reiche, Gewinnung und Eigenschaften.*
2. *Diagnostische Eigenthümlichkeiten der Magnesiumverbindungen im Allgemeinen.*
3. *Pharmakologisch-wichtige Magnesiumverbindungen:*
   - a. *Schwefelsaure Magnesia.*
   - b. *Weisse Magnesia.*
   - c. *Gebrannte Magnesia.*
   - d. *Chlormagnesium.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 718. u. ff.)

Zusätze ad 3 a. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat zwei Arten von schwefelsaurer Magnesia aufgenommen, nämlich:

1. Rohe schwefelsaure Magnesia (Magnesia sulphurica cruda). Ein Salz in kleinen, weissen, glänzenden, prismatischen Krystallen, in drei Theilen kaltem und anderthalb Theilen heissem Wasser löslich, an der Luft ein wenig verwitternd, von bitterem Geschmack, aus Magnesia, Schwefelsäure und Wasser bestehend. Es werde verworfen was mit Metallen und schwefelsaurem Natron verunreinigt ist. — Es wird in chemischen Fabriken bereitet.
2. Gereinigte schwefelsaure Magnesia (Magnesia sulphurica depurata). Sie wird aus roher schwefelsaurer Magnesia wie gereinigtes chlorsaures Kali bereitet. — Es seien weisse Krystalle, von Kalk und Kali frei.

Die Ph. Bor. Ed. VI. hat die trockene hydratische kohlensaure Magnesia und ausserdem die gelöste doppeltkohlensaure Magnesia aufgenommen:

1. Hydratische kohlensaure Magnesia (Magnesia hydrico-carbonica). Zusammenhängende, leicht zerbrechliche, sehr leichte, weisse Massen, aus kohlensaurer Magnesia, Magnesiahydrat und Wasser bestehend. Sie sei weder mit Kalk, Kali oder Natron, noch mit Metallen verunreinigt. Sie wird in chemischen Fabriken bereitet. Sie werde zerrieben und gesiebt dispensirt.
2. Gelöste kohlensaure Magnesia (Aqua Magnesiae carbonicae). Nimm gereinigte schwefelsaure Magnesia fünf Drachmen, löse in sechs Unzen destillirtem Wasser, und füge zu der kalten Lösung eine halbe Unze in drei Theilen Wasser gelöstes gereinigtes kohlensaures Natron oder so viel, als zur Fällung erforderlich. Den gut ausgesüssten und noch feucht mit zehn Unzen destillirten Wassers gemischten Niederschlag schütte in eine mit Kohlensäuregas angefüllte, dreissig

Unzen Wasser fassende Flasche, welche alsbald verschlossen gut geschüttelt wird. Die schnell filtrirte Flüssigkeit wird in kleinen wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrt. — Es sei klar und farblos. (Sehr bequem kann man sich zur Bereitung dieses kohlensaure Magnesia haltigen Wassers des in *Mitscherlich's* Lehrbuch I. 2. Abth. S. 111. abgebildeten Apparats bedienen, besonders wenn man zur Entwickelung der Kohlensäure Magnesit (natürliche kohlensaure Magnesia), welcher gegenwärtig zu sehr niedigen Preisen von Breslauer Droguisten bezogen werden kann, und verdünnte Schwefelsäure anwendet.)

Ad 3 c. Die Ph. Bor. Ed. VI. erwähnt der gebrannten Magnesia folgendermassen:

Gebrannte Magnesia (Magnesia usta). Hydratische kohlensaure Magnesia wird in einem bedeckten Tiegel bei sehr starkem Feuer geglüht, bis eine herausgenommene kleine Portion, nachdem sie mit Wasser gemischt worden, beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht mehr aufbraust. Die erkaltete Masse wird in einem wohlverschlossenen gläsernen Gefässe aufbewahrt. — Es sei ein sehr weisses und sehr leichtes Pulver, von Kohlensäure völlig frei.

§. 78.

Alumium.

Al = 171,17 oder 13,7.

1. *Vorkommen im Mineralreiche, Gewinnung und Eigenschaften.*
2. *Diagnostische Eigenthümlichkeiten der Alumiumverbindungen im Allgemeinen.*
3. *Pharmakologisch-wichtige Alumiumverbindungen:*
   a. *Alaun.*
   b. *Alaunerde.*
   c. *Essigsaure Alaunerde.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 177. u. ff.)

Zusätze ad 3 a. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat zwei Arten von Alaun aufgenommen, nämlich:

1. Alaun (Alumen). Ein Salz in durchscheinenden weissen Krystallbruchstücken, von süsslich herbem Geschmack, in sechszehn bis zwanzig Theilen kaltem, gleichviel heissem Wasser löslich, in der Luft ein wenig verwitternd. Es besteht aus schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Kali und Wasser. Der Alaun, welcher anstatt des Kali's Ammoniak enthält, werde verworfen. Er wird in eigenen Fabriken aus Alaunerzen bereitet. Er sei nicht mit zu viel Eisen verunreinigt.
2. Gebrannter Alaun (Alumen ustum). Alaun wird in einem irdenen, nicht glasirten, hinreichend geräumigen Gefässe gebrannt, bis fast Alles zu einer leichten schwammigen Masse geworden ist, welche, von dem dichten Antheil getrennt, an einem trokkenen Orte aufbewahrt wird. Er sei weiss und zum grössten Theil in Wasser löslich.

§. 79.

Zink.

Zn = 412,58 oder 33,0.

1. *Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften.*
2. *Diagnostische Eigenthümlichkeiten der Zinkverbindungen im Allgemeinen.*
3. *Pharmacologisch-wichtige Zinkpräparate:*
   a. *Reines Zink.*
   b. *Zinkoxyd (Zinkblumen).*

c. Schwefelsaures Zinkoxyd.
d. Kohlensaures Zinkoxyd.
e. Essigsaures Zinkoxyd.
f. Gefälltes und gebranntes Zinkoxyd.
g. Chlorzink.
h. Jodzink.
i. Cyanzink.
k. Cyan-Eisen-Kalium haltiges Cyan-Eisen-Zink.

(vgl. II. Hauptabschnitt §. 1005 u. ff.)

Zusätze ad 3. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat vom Zink nachstehende Präparate aufgenommen:

1. Chlorzink (Zincum chloratum). Nimm Chlorwassserstoffsäure fünf Unzen, erwärme in einem gläsernen Gefässe und füge allmälig hinzu hydratisches kohlensaures Zinkoxyd (dessen Bereitung beim Zinkoxyd angegeben) zwei Unzen, oder so viel als gelöst wird. Die erkaltete Flüssigkeit filtrire durch grob gestossenes Glas und dampfe unter stetem Umrühren bei zuletzt gelinderem Feuer zur Trockene ein. Zerreibe die noch heisse Masse zu Pulver, schütte letzteres schnell in ein erwärmtes Gefäss, worin es, nachdem es gut verschlossen worden, vorsichtig aufbewahrt wird. — Es sei ein weisses Pulver, an der Luft sehr leicht zerfliessend.
2. Zinkoxyd (Zincum oxydatum). Nimm gereinigtes kohlensaures Natron zwei und ein halbes Pfund, löse in dreissig Pfund gemeinen Wassers, filtrire und füge unter stetem Umrühren hinzu eine aus zwei Pfund schwefelsauren Zinks und sechs Pfund destillirten Wassers bereitete klare Flüssigkeit, und stelle die Mischung durch einige Stunden bei Seite. Den Niederschlag schütte hierauf auf ein leinenes Tuch, süsse ihn mit destillirtem Wasser vollständig aus und trockene ihn an einem warmen Orte.

   Das also gewonnene hydratische kohlensaure Zinkoxyd wird in einem bedeckten Tiegel bei nicht allzu starkem Feuer geglüht, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Das erkaltete Pulver wird in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt. — Es sei ein weisses Pulver, beim Erhitzen gelblich werdend, von Kohlensäure, Schwefelsäure, Natron, Chlor und fremden Metallen frei.
3. Schwefelsaures Zinkoxyd (Zincum sulphuricum). Nimm Zink in Stücken ein und ein halbes Pfund, giesse darauf eine vorsichtig bereitete Mischung aus zwei Pfund roher Schwefelsäure und zehn Pfund Wasser. Das Gemisch wird unter öfterem Umrühren, zuletzt an einem warmen Orte, bei Seite gestellt, bis die Säure keine Einwirkung mehr zeigt. Zu der durch einige Tage hingestellten, dann filtrirten und erwärmten Flüssigkeit mische zu zwei bis drei Pfund Chlorwasser oder so viel, dass der Geruch nach Chlor stark vorherrscht. Von dieser Mischung werden nun zwei bis vier Unzen weggenommen, und dazu von einer Lösung von einem Theil gereinigten kohlensauren Natrons in drei Unzen Wasser so viel, als zur Fällung erforderlich, zugesetzt. Den mittelst eines Filters abgeschiedenen und gut ausgesüssten Niederschlag mische mit der rückständigen erwärmten Mischung, und setze unter öfterem Umrühren bei Seite, bis in einer abfiltrirten kleinen Portion kein Eisen mehr wahrgenommen wird. Nachdem zu der filtrirten Flüssigkeit zwei Unzen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt worden, bringe sie in Krystalle, welche, so lange als sie nach dem Abspülen frei von Chlorzink erscheinen, gesammelt, dann getrocknet und in gut verschlossenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt werden.

   Es seien weisse, Anfangs durchscheinende, mit der Zeit oberflächlich verwitternde Krystalle von styptischem Geschmack, in zwei und einem halben Theile Wasser löslich, von Chlorzink und fremden Metallen frei.

§. 80.

Cadmium.

Cd = 696,77 oder = 55,8.

1. *Vorkommen, Gewinnung und besondere Eigenschaften.*

2. *Diagnostische Eigenthümlichkeiten der Cadmiumverbindungen im Allgemeinen.*

3. *Pharmakologisch-wichtige Cadmiumpräparate:*
   a. *Schwefelsaures Cadmiumoxyd.*
   b. *Kohlensaures Cadmiumoxyd.*
   c. *Cadmiumoxyd.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 328. u. ff.)

§. 81.

Eisen.

Fe = 350,00 oder 28.

1. *Vorkommen im Mineral- und organischen Reiche.*
2. *Ausbringung und verschiedene Arten (Roheisen, Schmiedeeisen, Stahl).*
3. *Chemisches Verhalten des Eisens und diagnostische Eigenthümlichkeiten der Eisenverbindungen im Allgemeinen.*

(II. Hauptabschnitt §. 441 u. ff.)

4. *Pharmakologisch-wichtige Eisenpräparate.*
   a. *Eisenpulver. (a. a. O.* 486.)
   b. *Lemery's Eisenmohr* (§. 479 a.) *und Eisenoxyd* (§. 475).
   c. *Schwefelsaures Eisenoxydul* (§. 490) *und schwefelsaures Eisenoxyd.*
   d. *Eisenoxydhydrat* (§. 471 *u.* 676) *und Eisenoxydoxydulhydrat* (§. 480).
   e. *Phosphorsaures Eisenoxyduloxyd und Phosphorsaures Eisenoxyd* (§. 483 *u. ff.*)
   f. *Essigsaures Eisenoxyd* (§. 677).
   g. *Weinsteinsaures Eisenoxyd-Kali* (§. 979).
   h. *Milchsaures Eisenoxydul* (§. 456).
   i. *Eisenchlorür* (§. 463. 682).
   k. *Eisenchlorid* (§. 460. 678).
   l. *Eisenchloridhaltiges Chlorammonium* (§. 204).
   m. *Aetherische Chloreisenlösung* (§. 893).
   n. *Jodeisen* (§. 453).
   o. *Hydratisches Schwefeleisen.*
   p. *Cyaneisen* (§. 449).

Zusätze ad 4. Die Ph. Bor. VI. hat folgende Eisenpräparate aufgenommen:

1. Ferrum pulveratum. Es sei ein sehr feines staubiges Pulver, von aschgrauer Farbe, metallischem Glanze, und frei von Kupfer. Bewahre es in einem wohl verschlossenen Glase.

Neuerdings ist als Arzneimittel das mittelst Wasserstoffs aus dem Eisenoxyd bei nicht allzuhoher Temperatur reducirte Eisen empfohlen worden, insofern es in Folge seiner äusserst feinen Zertheilung, sehr lockeren Zustandes und grösseren Reinheit vor dem durch Stossen und Reiben zertheilten Schmiedeeisen einen grossen Vorzug besitzt. In der That muss die Auflösung, und demnächst die Resorption, eines solchen Präparates in viel kürzerer Zeit vor sich gehen und die die Auflösung begleitende Wasserstoffgasentwickelung wegen der grösseren Reinheit des Wasserstoffs mit weniger Unannehmlichkeit verbunden sein. Da indess solche Unannehmlichkeit auch hier nicht ganz wegfällt, das Präparat auch kostspielig ist und überhaupt eine Ueberführung desselben in den oxydirten

Zustand der Resorption jedenfalls doch vorangehen muss, so dürfte wohl in allen Fällen ein leicht lösliches und demnächst leicht resorbirbares Sauerstoffeisenpräparat auch diesem Eisenpulver vorzuziehen sein. Ein solches Eisenpräparat ist aber der im VI ten Hauptabschnitt §. 180 erwähnte, nach *Wöhler's* Angabe bereitete Aethiops martialis hydraticus s. praecipitatus, welcher wohl mit Unrecht von den Verfassern der Ph. Bor. Ed. VI. unbeachtet geblieben ist.

2. Ferro-Kali tartaricum: Nimm: gefeiltes Eisen einen Theil, pulverisirten rohen Weinstein vier Theile. Befeuchte das Gemisch in einem irdenen Gefässe mit so viel gemeinem Wasser, dass es eine breiähnliche Masse werde, welche unter öfterem Umrühren und zeitweiligem Ersatze des verdampften Wassers digerirt wird, bis sie homogen und schwarz erscheint und eine herausgenommene kleine Portion sich in Wasser mit grünlich-schwarzer Farbe löst. Sie wird nun an einen warmen Ort hingestellt und nach dem Trocknen in ein grobes Pulver verwandelt. Bewahre es in einem wohl verschlossenen Gefässe auf. — Es sei ein Pulver von graugrünlicher Farbe.

Das reine Präparat mittelst Eisenoxydhydrats und reinen Weinsteins bereitet (Tartarus ferruginosus Ph. Bor. Ed. V.) ist in die neue Pharmakopöe nicht übergegangen, obwohl es nach dem Urtheile französischer Aerzte zu den werthvollsten Eisenpräparaten gehört, insofern es am wenigsten der Zersetzung unterworfen, auch das Eisen, darin in einem für die Assimilation günstigsten Zustande enthalten ist. Bezüglich des Geschmacks bietet es auch weniger Unannehmlichkeiten als irgend ein anderes Eisenmittel dar. Es kann in Form von Pillen, von Syrup oder auch von kohlensäurehaltigem Wasser gereicht werden. Zur Bereitung des letzteren giebt *Miahle* nachstehende Formel.

Aqua ferruginosa aërata.

Rp. Aquae fontanae partes DCL
Bicarbonatis Sodae partes quinque
Tartari ferruginosi partem unam
Acidi citrici crystallisati partes quatuor

Das doppeltkohlensaure Natron und der Eisenweinstein werden in Wasser gelöst und filtrirt. Die Lösung wird in eine Brunnenflasche gegossen, darauf die Citronensäure in ganzen Stücken zugefügt, endlich die Flasche zugepfropft, der Pfropfen mit Bindfaden überbunden und die Flasche geschüttelt, um die Auflösung der Säure zu befördern.

3. Liquor Ferri chlorati (Eisenchlorürflüssigkeit). Nimm: Eisen in Drahtform zwei Unzen, schütte es in eine hinreichend grosse Flasche und füge hinzu Chlorwasserstoffsäure zehn Unzen, destillirtes Wasser fünf Unzen. Die Flasche wird, unter zuweiligem Umschütteln, durch vier und zwanzig Stunden an einem warmen Orte hingestellt, hierauf die Flüssigkeit vom nicht gelösten Eisen durch schnelle Filtration geschieden, und nach Zusatz von zehn Tropfen Chlorwasserstoffsäure in wohl verschlossenen Gläsern von zwei Unzen räumlichem Inhalt aufbewahrt. Sie sei klar, von grünlicher Farbe und einem spec. Gew. = 1,250 bis 1,255. Sie enthält 10,8 Th. Eisen in 100 Theilen.

4. Ferrum chloratum (Eisenchlorür). Frisch bereitete Eisenchlorürlösung wird bis zum Krystallhäutchen abgedampft und darauf im Wasserbade bei 50 bis 60° C. ausgetrocknet. — Die zurückgebliebene grünlich-gelbe Masse wird, zerrieben, sogleich in ein Gefäss gethan und darin wohl verschlossen aufbewahrt.

5. Liquor Ferri sesquichlorati (Eisenchloridflüssigkeit). Nimm: Eisenchlorürflüssigkeit zwölf Unzen, Chlorwasserstoffsäure drei Unzen. Nachdem sie in einem Porcellangefässe erwärmt worden, füge allmälig hinzu Salpetersäure drei und eine halbe Unze, oder so viel, dass ein Tropfen von der Flüssigkeit in eine verdünnte Auflösung von rothem Blutlaugensalz gebracht, darin weder eine grüne, noch eine blaue Färbung veranlasst. Die Flüssigkeit verdampfe nun bei gelinder Wärme, bis sie beim Erkalten zu einer Masse erstarrt, welche in sechs Unzen destillirten Wassers gelöst wird, unter Zusatz von so viel Chlorwasserstoffsäure, als unter Beihülfe von Wärme, zur Auflösung des Abgeschiedenen erfordert wird. Die Lösung verdampfe hierauf bis auf sechs Unzen und es werde eine und eine halbe Unze oder so viel destillirtes Wasser zugefügt, dass das spec. Gew. = 1,535 bis 1,540 werde. Sie wird filtrirt und in einem mit einem Glasstöpsel zu verschliessenden Glase aufbewahrt. Sie sei von safrangelbbrauner Farbe, von Eisenchlorür und Salpetersäure frei und von dem angegebenen specifischen Gewichte. Sie enthält 16,66 Theile Eisen in 100 Theilen.

6. Liquor Ferri acetici (Essigsaure Eisenoxydlösung): Nimm: Eisenchloridlö-

sung sechs Unzen, destillirtes Wasser sechs Pfund. Setze sogleich unter Umrühren zehn Unzen Aetzammoniakflüssigkeit oder so viel hinzu, dass das Ammoniak vorherrscht. Den auf einem Tuche gesammelten und wohl ausgesüssten Niederschlag presse gelinde aus, dann werde das Seihetuch in Fliesspapier eingehüllt, das Zusammendrücken aber wiederholt, so lange als das Papier dadurch noch befeuchtet wird.

Die vier oder vier und eine halbe Unze wiegende Masse bringe sogleich in eine Flasche und giesse darauf sieben Unzen concentrirten Essig. Das Gemisch werde zeitweise umgeschüttelt, bis nur noch äusserst wenig Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt, worauf die Lösung durch ein Tuch colirt und in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt wird. Sie sei von rothbrauner Farbe und besitze ein spec. Gewicht = 1,140 bis 1,145. Sie enthält 8 Theile Eisen oder 14,43 Eisenoxyd in 100 Theilen.

7. Ferrum hydrico-aceticum in Aqua (Eisenoxydhydrathaltige essigsaure Eisenoxydlösung). Nimm: wässeriges Eisenoxydhydrat zwei Theile, essigsaure Eisenoxydlösung einen Theil. Mische Behufs der Dispensation. — Es sei trübe, von braunrother Farbe.

(Dieses Präparat dient als Gegenmittel bei Vergiftung durch arsenig- oder arsensaure Alkalien, gegen welche Eisenoxydhydrat sich bekanntlich wirkungslos erweist.)

8. Ferrum hydricum s. Ferrum oxydatum fuscum (Eisenoxydhydrat). Nimm: reines schwefelsaures Eisenoxydul ein Pfund, warmes destillirtes Wasser sechs Pfund. Nachdem alles gelöst, erkaltet und filtrirt, giesse hinzu eine aus vierzehn Unzen rohen kohlensauren Natrons und dem vierfachen destillirten Wassers bereitete und filtrirte Flüssigkeit, oder so viel davon als zur Ausfällung erfordert wird. Der mittelst eines Filters abgeschiedene und zunächst mit heissem gemeinen Wasser und darauf mit destillirtem Wasser ausgesüsste Niederschlag werde mit Hülfe einer Presse ausgepresst, bei gelindester Wärme getrocknet und in einem wohl verschlossenen Gefässe aufbewahrt. — Es sei ein sehr feines rothbraunes Pulver, mit Chlorwasserstoffsäure aufbrausend.

9. Ferrum hydricum in Aqua (wässeriges Eisenoxydhydrat). Nimm: Eisenchloridflüssigkeit vier Unzen, destillirtes Wasser vier Pfund. Unter Umrühren füge schnell hinzu: Aetzammoniakflüssigkeit sieben Unzen oder so viel, dass das Ammoniak etwas vorwaltet. Den in einem Filter gesammelten Niederschlag süsse in dem Filter sorgfältig aus, bringe ihn dann noch feucht und eine breiige Masse darstellend in eine Flasche und füge so viel Wasser zu, dass das Gewicht der ganzen Mischung sechszehn Unzen betrage. — Bewahre in einem verschlossenen Gefässe auf. — Es sei trübe, von rothbrauner Farbe und werde beim Dispensiren wohl umgeschüttelt.

10. Ferrum iodatum saccharatum. Nimm: gepulvertes Eisen eine Drachme, giesse darauf destillirtes Wasser fünf Drachmen, dann füge allmälig hinzu eine halbe Unze Jod, und setze dann, unter zuweiligem Umrühren, in gelinder Wärme bei Seite, bis die rothe in eine grünliche Farbe umgewandelt sein wird. Die Flüssigkeit filtrire möglichst schnell, süsse das Filter mit etwas Wasser aus und füge zu der erhaltenen Flüssigkeit sogleich eine und eine halbe Unze pulverisirten Milchzucker zu. Die Lösung werde im Wasserbade bei einer Temperatur von 40 bis 50° C. bis zur Consistenz einer zähen Masse verdampft und diese mit Zusatz von einer Unze Milchzucker in Pulver verwandelt. — Bewahre in einem wohl verschlossenen Gefässe auf.

Es sei ein gelblich-weisses Pulver, in sieben Theilen Wasser löslich. Sechs Grane enthalten ein Gran Jod.

(Anstatt der so leicht veränderlichen gewöhnlichen Jodeisenpräparate bringt *Miahle* nachstehende Zubereitungen in Vorschlag, welche zu gleicher Zeit die verflüssigende Wirksamkeit der Jodverbindungen und die plasticirenden der Eisenmittel in sich vereinigen, dabei aber durch eine besondere Stabilität sich auszeichnen:

Syrupus jodato-ferruginosus.

Rp. Syrupi simplicis partes octo,
Tartari ferruginosi
Kalii jodati
Aquae cinnamomi singulorum partes octo.

Der Eisenweinstein und das Jodkalium werden in dem Zimmtwasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit dem weissen Syrup durch Schütteln gemischt.

Aqua jodato-ferruginosa.

Rp. Aquae fontanae partes CCCXXV
Bicarbonatis sodae partes quinque
Tartari ferruginosi
Kalii jodati singulorum partem dimidiam
Acidi citrici crystallisati partes octo

Die Salze werden in Wasser gelöst, die Auflösung wird filtrirt, in eine Brunnenflasche gegossen, darauf die Zitronensäure zugefügt, die Flasche schnell verpfropft, mit Bindfaden überbunden und geschüttelt.)

11. Ferrum phosphoricum oxydatum (basisch-phosphorsaures Eisenoxyduloxyd). Nimm: reines schwefelsaures Eisenoxydul drei Unzen. Löse in der sechsfachen Menge destillirten Wassers, tröpfele zu der filtrirten Lösung hinzu fünf Unzen phosphorsaures Natron in der sechsfachen Menge destillirten Wassers gelöst, oder so viel von dieser Lösung als zur Ausfüllung erfordert wird. Den wohl ausgewaschenen Niederschlag trockene und bewahre auf. Es sei ein sehr feines graulichblaues Pulver.

12. Ferrum sulphuricum purum (reines schwefelsaures Eisenoxydul). Nimm: rohe Schwefelsäure zwei Pfund, verdünne in einem gläsernen Kolben mit acht Pfund gemeinen Wassers, und schütte allmälig hinzu Eisendraht ein Pfund oder so viel, dass zuletzt etwas Eisen ungelöst zurückbleibt. Zu der filtrirten Lösung füge nun eine halbe Unze rohe Schwefelsäure zu und bringe sie in Krystalle, welche abgewaschen und an der Luft wohl getrocknet du in kleinen wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrest. — Sie seien graulich grün, an der Luft zu einem weisslichen Pulver verwitternd, in zwei Theilen kaltem und gleichviel heissem Wasser löslich.

13. Ferrum sulphuricum (Grüner Vitriol). Durchsichtige grüne Krystalle, mit der Zeit fatiscirend und dunkelgrün werdend. Es besteht aus Eisenoxydul, Schwefelsäure und Wasser, und ist meistens mit Kupfer und anderen fremdartigen Körpern verunreinigt. — Es wird in Hüttenwerken bereitet.

Ad 4. p. Unter allen bis dahin empfohlenen chemischen Gegenmitteln bei Vergiftungen durch Metallgifte besitzt unstreitig das zuerst von *Miahle* empfohlene hydratische Schwefeleisen (Ferrum sulphuratum hydraticum) die ausgedehnteste Wirksamkeit, wie ich mich durch eigens in dieser Beziehung angestellte Versuche überzeugt habe. Alle aufgelösten basischen Metalloxyde werden dadurch in unlösliche Schwefelmetalle verwandelt und dadurch verhältnissmässig unschädlich gemacht, während das Eisen als Eisenoxydulsalz in die Auflösung übergeht. Letzteres kann nun zwar seiner Seits nicht als indifferent betrachtet werden, indess durch einen Zusatz von säurefreier Magnesia zu dem hydratischen Schwefeleisen lässt es sich ebenfalls beseitigen. Ein indifferentes Magnesiasalz wird gebildet und Eisenoxydul fällt neben dem Schwefelmetall nieder. Eine solche Mischung hat ausserdem den grossen Vortheil, auch das Cyanquecksilber unschädlich zu machen, indem es dasselbe in Schwefelquecksilber und Cyaneisenmagnesium verwandelt. Hydratisches Schwefeleisen allein verwandelt es in Schwefelquecksilber, Eisenoxydul und Cyanwasserstoff. Eine Beimischung von Eisenoxydulhydrat zu dem magnesiahaltigen hydratischen Schwefeleisen macht dasselbe auch zu einem die Giftigkeit der Cyangifte aufhebenden Mittel. Es zeigt auch bei Vergiftungen durch giftige Alkaloide (Morphin, Strychnin) sich wirksam, indem es durch seinen Gehalt an säurefreier Magnesia die leichtlöslichen Salzverbindungen derselben zersetzt und so das Gift in eine schwierig resorbirbare Form überführt. Ich habe dieses Präparat mit dem Namen Oxysulfuretum Ferri cum Magnesia bezeichnet; es wäre wohl zu wünschen, dass es in jeder Apotheke vorräthig gehalten würde. Die Bereitung ist ohne Schwierigkeit und geschieht folgendermassen:

In sechs Theilen officinellen Salmiakgeistes von 0,970 spec. Gewicht wird Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, darauf noch vier Theile desselben Salmiakgeistes zugefügt, die Mischung in einer geräumigen Flasche mit einer sechsfachen Menge destillirten Wassers verdünnt und in diese Flüssigkeit nun eine frisch bereitete Auflösung von acht Theilen krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul eingetragen. Man schüttelt das Ganze wohl um, füllt das Gefäss mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser vollends voll, verschliesst es gut, lässt absetzen und zieht dann die überstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab. Man übergiesst den Bodensatz abermals mit ausgekochtem Wasser, lässt wieder absetzen, zieht das Klare ab, und wiederholt dieses noch einige Male. Der auf diese Weise gut ausgesüsste Niederschlag wird nun in einer gut zu verschliessenden Flasche mit einem breiigen Gemenge aus Eisenoxydulhydrat und Magnesia, wie man es durch Vermischen einer verdünnten Lösung

von sechs Theilen krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul mit zwei Theilen in Wasser gut zerrührter gebrannter Magnesia, Absetzen lassen und Abgiessen der klaren Flüssigkeit erhält, vermischt und die Mischung in einer wohl verkorkten Flasche, oder noch besser in einer Flasche mit gut eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahrt. Sie ist unter solchen Verhältnissen keiner Zersetzung unterworfen.

§. 82.

Mangan.

Mn = 346 oder 27,75.

1. *Vorkommen im Mineralreiche, Gewinnung und specielle Eigenthümlichkeiten.*
2. *Chemisches Verhalten des Mangans und diagnostische Eigenthümlichkeiten der Manganverbindungen im Allgemeinen.*
3. *Pharmakologisch-wichtige Manganverbindungen.*
   a. *Manganhyperoxyd (Mangansäure, Uebermangansäure).*
   b. *Manganchlorür.*
   c. *Kohlensaures Manganoxydul.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 731 u. ff.)

§. 83.

Chrom.

Cr = 328 oder 26,3.

1. *Vorkommen im Mineralreiche, Darstellung und specielle Eigenthümlichkeiten.*
2. *Chemisches Verhalten und diagnostische Eigenthümlichkeiten der Chromverbindungen.*
3. *Pharmakologisch-wichtige Chromverbindungen.*
   a. *Gelbes und rothes chromsaures Kali.*
   b. *Chromsäure.*
   c. *Chromoxyd.*

(Vgl. S. 28 u. II. Hauptabschnitt 606 u. ff.)

§. 84.

Zinn.

Sn = 735,3 oder 58,9.

1. *Vorkommen, Gewinnung und specielle Eigenthümlichkeiten.*
2. *Chemisches Verhalten und diagnostische Eigenthümlichkeiten der Zinnverbindungen im Allgemeinen.*
3. *Pharmakologisch-wichtige Zinnpräparate.*
   a. *Metallisches Zinn.*

b. Zinnoxydul und Zinnoxyd.
c. Zinnchlorür und Zinnchlorid.
(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 902 u. ff.)

§. 85.

Antimon.

Sb = 806,45 oder 64,6.

1. *Vorkommen, Gewinnung und specielle Eigenthümlichkeiten.*
2. *Chemisches Verhalten des Antimons und diagnostische Eigenthümlichkeiten der Antimonverbindungen im Allgemeinen.*
3. *Pharmakologisch-wichtige Antimonpräparate.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 909 u. ff.)

a. Reines Antimon (*a. a. O.* §. **909**).
b. Antimonoxyd (*a. a. O.* §. **922**).
c. Antimonsäure (*a. a. O.* §. **913**).
d. Antimonsulfür (*a. a. O.* §. **926** *u.* **958**).
e. Antimonoxysulfür (*a. a. O.* §. **918**).
f. Antimonsulfid (*a. a. O.* §. **954**).
g. Antimonchlorür (*a. a. O.* §. **711**).
h. Brechweinstein (*a. a. O.* §. **987**).

Zusätze ad 3. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat nachstehende Antimonpräparate aufgenommen:

1. Stibium (Spiessglanzmetall). Es sei frei von Arsen, Blei und Kupfer.
2. Stibium sulphuratum nigrum (Schwarzes Schwefelantimon). Eine feste Masse in schwarzgrauen Stückchen, die Finger beschmutzend, von metallischem Glanze, strahligem Bruch, an der Luft entzündet und hierdurch oxydirt, in Gestalt eines weissen Rauches und unter Verbreitung des Geruches nach schwefeliger Säure sich verflüchtigend.— Es besteht aus Antimon und Schwefel, und wird in chemischen Fabriken bereitet. — Es sei frei von Arsen, Blei und Kupfer.
3. Stibium sulphuratum nigrum laevigatum (präparirtes schwarzes Schwefelantimon). Schwarzes Schwefelantimon verwandele durch Präpariren in das allerfeinste Pulver.
4. Stibium oxydatum s. Oxydum stibicum (Antimonoxyd). Nimm: gepulvertes schwarzes Schwefelantimon ein Pfund. Schütte in einen hinreichend geräumigen gläsernen Kolben und giesse darauf rohe Chlorwasserstoffsäure vier Pfund. Sie werden unter freiem Himmel erwärmt, bis alle Gasentwickelung aufgehört. Die erkaltete Lösung werde filtrirt und im Freien bis auf anderthalb Pfund verdunstet. Darauf giesse den Rückstand unter stetem Umrühren in ein Gefäss, welches dreissig Pfund gemeines Wasser enthält. Wenn die aufschwimmende Flüssigkeit beim Zusatze von Wasser nicht weiter getrübt wird, schütte den Niederschlag auf ein leinenes Seihetuch und süsse ihn mit gemeinem Wasser vollständig aus. Darauf mische ihn in einem Porcellangefässe mit destillirtem Wasser zu einem Brei und digerire diesen mit einer filtrirten Lösung aus zwei Unzen gereinigtem kohlensauren Natrum und sechs Unzen Wasser oder mit so viel von solcher Lösung, dass eine schwache alkalische Reaction sich zeigt und Kohlensäure sich nicht weiter entwickelt. Darauf wird filtrirt, das Antimonoxyd wohl ausgesüsst und getrocknet.

   Es sei ein weisses Pulver, welches nur zur Bereitung des Brechweinsteins angewendet werde.

   (Das hier beschriebene Präparat entspricht dem Stibium oxydatum griseum der früheren Pharmacopoe, es ist das brechenerregende Spiessglanzoxyd (Stibium oxydatum

emeticum) der älteren, die antimonige Säure (Acidum stibiosum, Sb^2O^3,) der neueren Chemiker.

5. Stibio-Kali tartaricum s. Tartarus stibiatus (Brechweinstein). Nimm: oxydirtes Antimon vier Unzen, gereinigten Weinstein, vom weinsteinsauren Kalk befreiet, fünf Unzen, destillirtes Wasser vier Pfund. Koche alles in einer Porcellanschaale eine Stunde hindurch, unter stetem Ersatze des verdampfenden Wassers, dann dampfe ein, bis nur noch ungefähr drei Pfund übrig sind. Filtrire noch siedend heiss und stelle dann das Filtrat zur Krystallisation bei Seite. Die rückständige Flüssigkeit wird abermals durch Concentration und Abkühlen krystallisiren gelassen. Die gesammelten abgewaschenen, getrockneten und durch Reiben in das feinste Pulver verwandelten Krystalle bewahre in einem wohl verschlossenen Gefässe behutsam auf. — Es sei ein sehr weisses Pulver, in 15 Theilen Wasser löslich.

6. Stibium sulphuratum aurantiacum (Goldschwefel). Nimm: rohes kohlensaures Natron drei Pfund, löse in einem eisernen Kessel in fünfzehn Pfund gemeinen Wassers, mische unter fortdauerndem Umrühren ein Pfund mit drei Pfund gemeinem Wasser zum Brei gelöschten frisch gebrannten Kalk, zwei Pfund präparirtes schwarzes Schwefelantimon und vier Unzen sublimirten Schwefel hinzu. Koche anderthalb Stunden hindurch oder bis alle graue Farbe verschwunden sein wird, unter fortdauerndem Ersatze des verdampfenden Wassers, und filtrire. Den Rückstand lasse man von Neuem mit sechs Pfund gemeinem Wasser aufkochen, filtrire dann und süsse mit siedend heissem Wasser wohl aus. Die erhaltenen Flüssigkeiten werden in Krystalle gebracht, welche mit destillirtem Wasser abgespült werden, dem der zwanzigste Theil Aetznatrumflüssigkeit zugesetzt worden ist.

   Von diesen an der Luft getrockneten Krystallen löse ein Pfund in fünfzehn Pfund gemeinen Wassers, filtrire dann und verdünne mit fünf und zwanzig Pfund gemeinem Wasser. Zu dieser Lösung füge hierauf unter Umrühren allmälig eine aus vier und einer halben Unze roher Schwefelsäure und acht Pfund Wasser bereitete, erkaltete und abgegossene Mischung zu. Den Niederschlag bringe auf ein Filter und spüle ihn darin zuerst mit gemeinem, darauf mit destillirtem Wasser vollständig aus. Endlich presse ihn zwischen Fliesspapier, trockne ihn an einem dunkeln 25° C. warmen Orte und bewahre ihn zerrieben in wohl verschlossenen, vor dem Zutritte des Lichtes geschützten Gläsern. — Es sei ein sehr feines Pulver von orangegelber Farbe und ohne Geruch.

7. Stibium sulphuratum rubeum (Mineralkermes). Nimm: rohes kohlensaures Natron zwei Pfund, löse in einem eisernen Kessel in zwanzig Pfund bis zum Sieden erhitzten gemeinen Wassers auf und füge dann unter Umrühren zu eine Unze präparirtes schwarzes Schwefelantimon. Koche durch zwei Stunden unter stetem Ersatze des verdampfenden Wassers, und filtrire dann die noch siedende Flüssigkeit schnell in ein Gefäss, welches etwas weniges siedend heisses Wasser enthält. Sobald alles erkaltet ist, wird der Niederschlag auf ein Filter gesammelt und darin mit destillirtem Wasser ausgesüsst, bis das Durchlaufende sich anfängt zu färben und rothes Reagenspapier dadurch nicht weiter verändert wird. Endlich wird der Niederschlag zwischen Fliesspapier gepresst, an einem dunkeln warmen (25° C.) Orte getrocknet, sorgfältig zerrieben und in wohl verschlossenen Gefässen vor dem Lichte geschützt, aufbewahrt.

   Es sei ein sehr feines, röthlich-braunes Pulver mit sichtbaren kleinen Krystallen.

8. Kali stibicum album s. Stibium oxydatum (Antimonium diaphoreticum ablutum). Nimm: höchst fein gepulvertes Antimon einen Theil, gepulvertes gereinigtes salpetersaures Kali zwei Theile. Mische genau und werfe eine kleine Portion in einen glühenden Tiegel; nach geschehener Oxydation schütte eine neue Portion ein und fahre so fort, bis der Tiegel fast ganz angefüllt ist. Hierauf bedecke den Tiegel mit einem Deckel und erhalte die Masse ungefähr eine halbe Stunde lang im Weissglühen. Endlich trage den teigigen Inhalt des Tiegels noch heiss vorsichtig in ein, gemeines Wasser enthaltendes, Porcellangefäss, damit es zerfalle. Der ausgewaschene Bodensatz werde ausgesüsst, so lange, als in dem abfliessenden Wasser salpetersaures und salpeterigsaures Kali noch aufgefunden werden, dann werde es durch Filtriren abgeschieden, bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet, endlich in Pulver verwandelt und in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt. — Es sei ein weisses Pulver, geruch- und geschmacklos, von salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali frei.

§. 86.

Arsen.

As = 470,04 oder 37,6.

1. *Vorkommen, Ausbringung und specielle Eigenthümlichkeiten.*
2. *Chemisches Verhalten des Arsens und diagnostische Eigenthümlichkeiten der Arsenverbindungen im Allgemeinen.*
3. *Pharmakologisch-wichtige Arsenverbindungen.*
   a. *Arsenige Säure und arsenigsaure Salze.*
   b. *Arsensäure und arsensaure Salze.*
   c. *Schwefelarsen.*
4. *Chemische Gegenmittel gegen arsenikalische Gifte.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 155 u. ff.)

Zusatz ad 1. In neuerer Zeit hat *Walchner* auf die ausserordentliche Verbreitung des Vorkommens von Arsen in den ocherhaltigen Absätzen eisenhaltiger Mineralquellen aufmerksam gemacht, worin es als arsenig- und arsensaures Eisenoxyd sich befindet, also gerade in dem Zustande, worin wir bei Vergiftungen dieses Gift überzuführen suchen, um es dadurch unschädlich zu machen. Ueber das Vorkommen sogar von freier arseniger Säure in Quellwasser bei gewissen günstigen äusseren Verhältnissen habe ich bereits vor mehreren Jahren Mittheilungen gemacht*).

Zusätze ad 3. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat nachstehende arsenikalische Präparate aufgenommen:

1. Arsenicum album s. Acidum arseniosum (weisser Arsenik). Eine compacte, schwere, weisse Masse, frisch durchscheinend, später undurchsichtig, in Wasser schwer löslich, auf glühenden Kohlen als Rauch sich verflüchtigend unter Verbreitung eines knoblauchähnlichen Geruches, aus einem eigenthümlichen Metall und Sauerstoff bestehend. Es wird in eigenen Hütten aus Arsenikerzen bereitet. Es ist das verderblichste Gift und muss daher höchst vorsichtig aufbewahrt werden.
2. Solutio arsenicalis s. Solutio Fowleri. Nimm: weisses Arsenik in Stücken, reines kohlensaures Kali, von jedem vier und sechszig Grane. Nachdem sie sorgfältig zerrieben worden füge hinzu destillirtes Wasser acht Unzen, koche das Ganze in einem Kolben, bis alles Arsenik vollständig aufgelöst ist, zu der erkalteten und filtrirten Lösung füge zu zusammengesetzten Angelikaspiritus eine halbe Unze, destillirtes Wasser so viel als erfordert wird, damit das Gewicht des Ganzen zwölf Unzen werde. Bewahre höchst vorsichtig auf und dispensire es den gesetzlichen Anforderungen gemäss.

   Anmerkung. Eine und eine halbe Drachme enthalten einen Gran weisses Arsenik.

Zusatz ad 4. Nicht minder wirksam bei Arsenikvergiftungen als das hydratische Eisenoxyd ist das hydratische Schwefeleisen und ganz besonders die solches enthaltende Mischung, welche S. 156 mit dem Namen Oxysulfuretum ferri cum Magnesia bezeichnet ist, da es in sich ausser dem hydratischen Schwefeleisen auch die neuerdings von ***Bussy*** als chemisches Antidot der arsenigen Säure sehr gepriesene säurefreie Magnesia enthält. So wie das hydratische Eisenoxyd ist auch diese gegen arsenig- und arsensaure Alkalien unwirksam, durch das hydratische Schwefeleisen werden aber auch diese letzteren zersetzt.

§. 87.

Gold.

Au = 12,43 oder 996.

1. *Vorkommen, Ausbringung und specielle Eigenthümlichkeiten.*

---

*) Die wichtigsten Lebensbedürfnisse u. s. w. S. 41.

2. *Chemisches Verhalten des Goldes und specielle Eigenthümlichkeiten im Allgemeinen.*

3. *Pharmacologisch-wichtige Goldpräparate.*

a. *Metallisches Gold (Goldfolie, Goldpulver).*

b. *Chlorgold und Chlorgoldsalze.*

c. *Sauerstoffgold (Knallgold).*

4. *Therapeutische Anwendung.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 266.)

Zusätze ad 3. In der Ph. Bor. Ed. VI. ist das Gold unter nachstehenden Bezeichnungen aufgenommen:

1. Aurum. Zum pharmaceutischen Gebrauche werde das holländische Dukatengold als hinreichend rein angewandt.
2. Aurum foliatum. In feinste Blättchen geschlagenes Gold, welches von Kupfer frei sei.
3. Auro-Natrium chloratum s. Aurum muriaticum natronatum. Nimm: Gold eine Drachme, giesse darauf Chlorwasserstoffsäure drei Drachmen, Salpetersäure eine Drachme. Sie werden erwärmt bis zur vollständigen Auflösung des Metalles. Die Lösung verdampfe in gelinder Wärme bis zur Consistenz eines dicken Syrups, so dass das Ganze beim Erkalten zu einer Salzmasse erstarrt, welcher in einer Unze destillirten Wassers gelöst, nach dem Filtriren eine aus 100 Granen Chlornatrium und einer Unze Wasser bereitete und filtrirte Lösung zugesetzt wird. Es verdampfe die Lösung bei gelinder Wärme zur Trockene und es werde die vollständige, wohl zerriebene und in ein wohl zu verschliessendes Gefäss gebrachte Masse vorsichtig aufbewahrt. — Es sei ein gelbes Pulver, an der Luft feucht werdend und in Wasser vollständig löslich.

§. 88.

Platin.

Pt = 1233,5 oder = 98,8.

1. *Vorkommen, Ausbringung und specielle Eigenthümlichkeiten.*

2. *Chemisches Verhalten des Platins und diagnostische Eigenthümlichkeiten.*

3. *Pharmacologisch-wichtige Platinpräparate.*

a. *Metallisches Platin (Platinmohr, Platinschwamm).*

b. *Chlorplatin.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 832.)

§. 89.

Silber.

Ag = 1350 oder 108.

1. *Vorkommen, Ausbringung und specielle Eigenthümlichkeiten.*

2. *Chemisches Verhalten des Silbers und diagnostische Eigenthümlichkeiten der Silberverbindungen im Allgemeinen.*

3. *Pharmacologisch-wichtige Silberpräparate.*

a. *Chemisch-reines Silber.*

b. *Salpetersaures Silberoxyd (Höllenstein).*

4. *Therapeutische Anwendung.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 238.)

Zusätze ad 3. Die Pharm. Bor. Ed. VI. hat vom Silber nachstehende Präparate aufgenommen:

1. Argentum. Es sei von Wismuth und Blei frei.
2. Argentum foliatum. Silber in feinste Blättchen geschlagen. Es sei von Wismuth, Kupfer und Blei vollständig frei.
3. Argentum nitricum fusum. Nimm: Silber drei Unzen, löse es in Salpetersäure sieben Unzen. Es verdampfe die filtrirte Lösung bei gelinder Wärme bis zur Trockene; der Rückstand werde in einem Porcellangefässe geschmolzen, bis es schwärzlich werde und eine herausgenommene kleine Portion eine vollkommen farblose Lösung gebe. Dann werde die erkaltete Masse in der erforderlichen Quantität destillirten Wassers gelöst, und die filtrirte Lösung zur Trockene verdampft. Die erhaltene Masse schmelze in einem Porcellangefässe bei gelinder Wärme und giesse die Flüssigkeit in eine etwas erwärmte polirte Form aus, welche weder mit Talg noch mit Oel überzogen sei. Die aus der erkalteten Form herausgenommenen Stängelchen bewahre in einem schwarzen Glase vorsichtig auf. — Es sei trocken, von strahligem Gefüge mit von dem Mittelpunkt ausgehenden Strahlen, glänzend, von weisser oder grauer Farbe, frei von Kupfer.

ad 3. a. Ein zur Reduction grösserer Quantitäten von Chlorsilber sehr geeignetes Verfahren ist folgendes: Man erhitzt einen hessischen Tiegel von angemessener Grösse bis zum Glühen und trägt mittelst eines eisernen Löffels portionsweise eine Mischung aus 5 Theilen Chlorsilber, ebensoviel Salpeter und einem Theil fein gepulverter Kohle auf die Weise ein, dass man die Vollendung der Verpuffung abwartet, bevor man die nächste Portion folgen lässt. Die Reduction geht rasch vor sich und bei der beim Verbrennen der Kohle entwikkelten Hitze schmilzt das Silber leicht zu einem Korn.

§. 90.

Quecksilber.

Hg = 1250 oder 100.

1. *Vorkommen, Gewinnung und specielle Eigenthümlichkeiten.*

2. *Chemisches Verhalten des Quecksilbers und diagnostische Eigenthümlichkeiten der Quecksilberverbindungen im Allgemeinen.*

3. *Pharmacologisch-wichtige Quecksilberpräparate.*

a. Metallisches Quecksilber (die Quecksilbermohre).
b. Quecksilberoxydul.
c. Quecksilberoxyd.
d. Officinelle Quecksilberoxydulsalze.
e. Officinelle Quecksilberoxydsalze.
f. Quecksilberchlorür.
g. Quecksilberchlorid.
h. Weisses Präcipitat.
i. Jodquecksilberverbindungen (Quecksilberjodür, Quecksilberjodid, Quecksilbersesquijodid).
k. Cyanquecksilber.
l. Schwefelquecksilberverbindungen.
α. Schwarzes Schwefelquecksilber.
β. Rothes Schwefelquecksilber (§. 396.).

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 507 u. ff.)

Zusätze ad 3. Die Pharm. Bor. Ed. VI. hat nachstehende Quecksilberpräparate aufgenommen:

1. Hydrargyrum depuratum. Nimm: Quecksilber ein Pfund, schütte es in eine hinreichend geräumige Retorte und füge dazu eine genügende Menge Eisendrahtspäne. Dann verbinde die in das Sandbad gestellte Retorte in der Art mit einer, eine gleiche Quantität Wasser enthaltenden, Vorlage, dass die Mündung der Retorte während der ganzen Operation immer etwas von der Oberfläche des Wassers abstehe. Es destilliren nun bei allmälig vermehrtem Feuer elf Unzen über, welche vom Wasser geschieden und getrocknet, durch Leinwand gegossen und in einem wohl verschlossenen Glase aufbewahrt werden.

(*Miahle**) hat nachgewiesen, dass, wenn Quecksilber mit gemeinem, Chloralkalimetalle und atmosphärische Luft enthaltendem, Wasser längere Zeit gekocht wird, letzteres eine, obwohl sehr geringe, doch nachweisbare Quantität Quecksilberchlorid aufnimmt, welcher wohl zum grössten Theile die Wirksamkeit des wässerigen Quecksilberdecocts (Aqua mercurialis, Eau des nègres) zuzuschreiben ist. Nicht minder wahrscheinlich, wenn nicht unzweifelhaft, ist es, dass durch solche chemische Wechselwirkung auch die Resorbirbarkeit und demnächst die Wirksamkeit der arzneilich angewandten regulinisches Quecksilber enthaltenden Zubereitungen (a. a. O. §. 508. b.) bedingt werde, da in den Flüssigkeiten der inneren Wege und im Schweisse Chloralkalimetalle, besonders Kochsalz und Salmiak nie fehlen. Wenn es sich aber dem so verhält, was, wie gesagt, durch *Miahle* fast unzweifelhaft festgestellt ist, so wird die Wirkung der genannten Mittel auf den Organismus um desto kräftiger sich zeigen, einer Seits in je feiner zertheiltem Zustande das Quecksilber in ihnen enthalten ist, andererseits je reicher an Kochsalz und Salmiak die Flüssigkeiten sind, welche die Organe durchdringen Die Intensität der Wirkung wird aber keineswegs der Quantität des eingeführten Metalls allein, sondern gleichzeitig auch dem Grade seiner mechanischen Zertheilung, welche in so hohem Grade die chemische Einwirkung begünstigt**), proportional sich zeigen. Daher die so tief eingreifende Wirkung des dampfförmigen Quecksilbers auf Personen, welche durch ihre Beschäftigung genöthigt sind, eine Quecksilberdampf haltige Luft einzuathmen, obwohl der absolute Quecksilbergehalt dieser letzteren gewiss ausserordentlich gering ist, und dieselben Personen eine viel grössere Quantität laufenden Quecksilbers ohne allen Nachtheil vertragen würden. Man darf übrigens nicht glauben, dass mit diesen Angaben von der Steigerung der Wirksamkeit gewisser an und für sich in den Säften des Organismus unlöslicher Arzneimittel, hier in specie der regulinisches Quecksilber enthaltenden Zubereitungen durch gesteigerte mechanische Zertheilung, der vergeblichen Potenzirung der Kräfte der Heilmittel im Sinne der Homöopathen das Wort geredet werden soll, denn ohne Zweifel hat auch in solchem Falle die ohne Verminderung der Wirkung mögliche Verringerung der Dose gewiss eine Gränze, welche noch sehr weit entfernt ist von der billionfachen Verdünnung *Hahnemann's*.)

2. Hydrargyrum amidato-bichloratum s. Hydrargyrum ammoniato-muriaticum. Nimm: Doppelt-Chlorquecksilber acht Unzen, löse in zwölf Pfund warmen destillirten Wassers, und füge zu der erkalteten und filtrirten Lösung unter Umrühren Aetzammoniakflüssigkeit ein Pfund, oder so viel als zur Fällung erfordert wird. Trenne den Niederschlag mittelst eines Filters und süsse ihn mit destillirtem Wasser, wozu etwas Aetzammoniakflüssigkeit zugesetzt worden, aus, trockne ihn an einem dunkeln Orte und bewahre ihn in wohl verschlossenen vor dem Zutritte des Lichtes geschützten Gefässen höchst vorsichtig auf. — Es sei weiss und im Feuer sich gänzlich verflüchtigend.

   (Wie aus dieser Vorschrift hervorgeht, ist das weisse Präcipitat der neuen Pharmakopöe wesentlich verschieden von dem der Vorhergehenden. Es ist dasselbe das im II. Hauptabschnitt §. 518. S. 246 beschriebene nicht schmelzbare ammoniakalische Quecksilberpräcipitat, für dessen Constitutionsweise, wie aus der Benennung hervorgeht, die Pharmakopöe die *Kane*'sche Ansicht adoptirt hat.)

3. Hydrargyrum bichloratum corrosivum s. Hydrargyrum muriaticum corrosivum (Aetzendes Chlorquecksilber). Nimm: gereinigtes Quecksilber ein Pfund, schütte es in eine gläserne Retorte und giesse darauf rohe Schwefel-

*) Recherches chimiques, thérapeutiques et physiologiques sur les mercuriaux et sur les ferrugineux. Paris. 1845.

**) Man erinnere sich der so ausserordentlich verschiedenen Wirkungen des dichten natürlichen Operments, und des durch Fällung gewonnenen Schwefelarsens, des dichten krystallinischen Eisenoxyds und des Eisenoxydhydrats, u. v. a.

säure ein Pfund. Die Retorte wird mit einer Wasser enthaltenden Vorlage verbunden und im Sandbade erhitzt, bis nach dem Entweichen der schwefeligen Säure, des Wassers und der (übrigen) Schwefelsäure der Inhalt der Retorte vollständig in eine weisse vollkommen trockene Masse übergegangen sein wird. Diese letztere wird hierauf mit einem gleichen Gewicht trockenen Chlornatriums gemengt, darauf aus einer gläsernen Retorte mit weitem Halse, welche nur bis zu $\frac{1}{3}$ angefüllt ist, in einem Sandbade sich befindet und woran eine Vorlage lose angepasst ist, bei Anfangs mässigem, aber nach Austreibung des beim Beginnen der Operation auftretenden Wassers und der Chlorwasserstoffsäure allmälig verstärktem Feuer sublimirt. Das mit der grössten Vorsicht gesammelte Sublimat bewahre in wohlverschlossenen Gläsern höchst vorsichtig auf. — Es sei eine schwere, weisse, krystallinische Masse, im Feuer flüchtig, in sechszehn Theilen kalten, drei Theilen siedenden Wassers, zwei Theilen höchst rectificirten Weingeistes, so wie auch in drei Theilen Aethers löslich.

Wiederholte Untersuchungen, besonders von *Lassaigne*, haben ergeben, dass in den Niederschlägen, welche Eiweiss und eiweissartige Substanzen enthaltende Flüssigkeiten mit Quecksilberchloridlösungen hervorbringen, nicht Quecksilberchlorür und auch nicht Quecksilberoxyd, sondern unzersetztes Quecksilberchlorid in chemischer Verbindung mit den genannten Substanzen enthalten ist. Diese Verbindung, welche nach *Lassaigne* in 100 Theilen 93,55 Albumen und 6,45 Quecksilberchlorid enthält, ist zwar sehr wenig löslich in Wasser, aber löslich in Auflösungen von Chloralkalimetallen, besonders von Chlorammonium (Salmiak), ebenso auch in solche Chloralkalimetalle enthaltenden und alkalisch reagirenden albuminösen Flüssigkeiten. Diese Tripelverbindung aus Quecksilberchlorid-Albuminat und Chloralkalimetall stellt nun, nach *Miahle*, die eigentliche Form dar, in welcher das Quecksilberchlorid bei arzneilicher Anwendung, und ebenso die übrigen Quecksilbermittel vom Organismus resorbirt werden. Dem zufolge schlägt er als die geeignetste Form für die arzneiliche Anwendung des Quecksilberchlorids folgende Mischung (Liqueur normale mercurielle) vor:

Destillirtes Wasser	500 Grmm.
Kochsalz	1 Grmm.
Salmiak	1 Grmm.
Quecksilberchlorid	30 Centigrmm.
Das Weisse von einem Ei.	

Das Eiweiss wird mit dem destillirten Wasser zerschlagen, die Mischung wird filtrirt, in dem Filtrat werden die Salze und das Quecksilberchlorid gelöst und darauf abermals filtrirt. Die Flüssigkeit enthält auf 30 Grmm. 2 Centigrmm. Aetzsublimat oder 1 Centigrmm. (sehr nahe $\frac{1}{6}$ Gran) in jedem Löffel ($\frac{1}{2}$ Unze).

Man darf übrigens nicht glauben, dass alle Substanzen organischen Ursprungs dieselbe Wirkung auf den Aetzsublimat ausüben. Die reine Zuckerlösuug zersetzt ihn nicht. Viele zersetzen ihn nur allmälig, indem sie ihn successiv in Chlorür (Kalomel) und zuletzt in metallisches Quecksilber umwandeln. Auf solche Weise wirken besonders die vegetabilischen Abkochungen und Extracte (vgl. II. Hauptabschnitt S. 251.).

Das zuverlässigste Hülfsmittel bei Vergiftungen durch Quecksilberchlorid, wofern es nur zeitig genug in Anwendung genommen wird, ist jedenfalls das mit gebrannter Magnesia gemengte hydratische Schwefeleisen, welches das Quecksilberchlorid in der kürzesten Zeit in ganz unlösliches Schwefelquecksilber verwandelt. Es ist jedenfalls sicherer als Eiweiss, welches mit Quecksilberchlorid, wie oben angegeben, eine keineswegs unlösliche und schädliche Verbindung eingeht. Das letztere Mittel hat nur das für sich, meistentheils leichter und schneller zur Hand zu sein.

4. Hydrargyrum chloratum mite s. Hydrargyrum muriaticum mite (Einfach-Chlorquecksilber oder Quecksilberchlorür). Nimm: Doppelt-Chlorquecksilber ein Pfund. Nachdem es in einem gläsernen oder steinernen Mörser vorsichtig, unter zuweiligem Besprengen mit einigen Tropfen Weingeistes, gepulvert worden, füge hinzu gereinigtes Quecksilber neun Unzen. Mische durch Reiben, bis alle Quecksilberkügelchen verschwunden sein werden, fülle mit dem Gemisch kleine gläserne Flaschen bis zu einem Drittheile voll oder einen gläsernen Kolben mit länglichem Halse, welche mittelst Kreidestöpseln verschlossen werden, und sublimire dann aus dem Sandbade bei Anfangs mässigem, dann stärkerem Feuer. Das hierbei gewonnene Sublimat zerreibe und sublimire zum zweiten Male, und nachdem diess geschehen und es durch Präpariren in das feinste Pulver verwandelt worden ist, süsse mit kaltem destillirten Wasser aus, bis alles etwa beigemengte Doppelt-Chlorquecksilber aufgelöst ist. Dann

trockene und bewahre es an einem dunkeln Orte behutsam auf. — Es sei ein gelblich-weisses, höchst feines Pulver, von Doppelt-Chlorquecksilber völlig frei.

Ganz besonders vom Quecksilberchlorür (Calomel) hat *Mialhe* in seiner oben angeführten trefflichen Schrift nachzuweisen sich bemüht, dass dessen Wirksamkeit im Organismus durchaus bedingt werde durch dessen allmälige Ueberführung in Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) durch die in den Flüssigkeiten der inneren Wege vorhandenen Chloralkalimetalle (Chlornatrium und Chlorammonium), von denen es bekannt ist, dass sie in hohem Grade die Fähigkeit besitzen, mit dem Quecksilberchlorid leichtlösliche Verbindungen einzugehen. Wenn aber diese Ansicht eine wichtige ist, wie nach den a. a. O. mitgetheilten Versuchen und überhaupt vom chemischen Standpunkte kaum bezweifelt werden kann, so muss auch die arzneiliche Wirkung des Calomels um so kräftiger sich herausstellen, in je feiner zertheiltem Zustande derselbe dem Organismus dargeboten, und je reicher an den genannten Chloralkalimetallen letzterer sein wird. Dies stimmt aber vollkommen mit bekannten Erfahrungen überein, einerseits, dass der auf nassem Wege durch Präcipitation*) gewonnene, daher im Zustande der höchsten Zertheilung befindliche Calomel bei gleicher Dose viel schneller wirksam sich zeigt, als der, welcher durch Sublimation und nachheriges Präpariren auf dem Reibstein, wodurch lange nicht derselbe Grad der Zertheilung erreicht wird, bereitete, andererseits, dass Kinder und Frauen, welche im Allgemeinen eine wenig gesalzene Kost führen, den Kalomel am längsten und am besten vertragen, am wenigsten dagegen Matrosen und überhaupt Seeleute, welche genöthigt sind, anhaltend stark gesalzene Nahrungsmittel zu geniessen. — *Mialhe* hat auch zahlreiche Versuche angestellt in der Absicht, den relativen Grad der umwandelnden Wirksamkeit der Chloralkalimetalle auf den Calomel zu erforschen, und ist dabei zu dem Resultate gelangt, dass diese, wie auch schon a priori vermuthet werden konnte, im umgekehrten Verhältniss zu ihrem chemischen Aequivalent steht, d. h. je kleiner das Aequivalent des Chlormetalles, desto grösser ist die durch ein bestimmtes Gewicht desselben gebildete Menge Quecksilberchlorid. Zwölf Decigramme Chlorammonium (Salmiak) mit 3 Decigramme Calomel und 100 Decigrmm. destillirtem Wasser in einem offenen Gefässe ½ Stunde lang einer Temperatur von 50° C. ausgesetzt, veranlassten die Bildung von 9 Milligrmm. Quecksilberchlorid. Bei Anwendung von Chlornatrium (Kochsalz) betrug das gebildete Quecksilberchlorid 4 Milligrmm.; bei Chlorkalium 3 Milligrmm. Nun verhalten sich aber die chemischen Aequivalente dieser drei Chloralkalimetalle zu einander wie 6,7 : 7,3 : 9,3. Dies sind die Thatsachen, auf welche in der Praxis Rücksicht zu nehmen nicht genug empfohlen werden kann**). Hervorgehoben muss noch werden, dass die Chloralkalimetalle nicht allein die Bildung von Quecksilberchlorid hervorrufen, sondern auch in hohem Grade dasselbe befähigen, der Einwirkung zersetzender Agentien zu widerstehen; so wird das Quecksilberchlorid-Chlorammonium durch weisse Magnesia nicht zersetzt, was mit dem Quecksilberchlorid allein so schnell der Fall ist. Ebenso hemmen auch die Chloralkalimetalle die Zersetzung des Quecksilberchlorids durch reducirende organische Substanzen.

5. Hydrargyrum bijodatum rubrum (Quecksilberjodid oder Doppelt-Jodquecksilber). Nimm: Doppeltchlorquecksilber eine Unze, löse es in achtzehn Unzen destillirten Wassers, filtrire und füge unter beständigem Umrühren eine ebenfalls filtrirte Lösung von zehn Drachmen Jodkalium in vierzehn Unzen destillirten Wassers hinzu. Den hierbei entstandenen Niederschlag sammele in einem Filter, süsse mit destillirtem Wasser wohl aus, trockene und bewahre in wohl verschlossenen Gefässen höchst vorsichtig auf. — Es sei ein angenehm carminrothes Pulver, im Feuer völlig flüchtig, in höchst rectificirtem Weingeiste, nicht aber in Wasser löslich.

(Das rothe Jodquecksilber ist in Wasser fast ganz unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in einer wässerigen Lösung von Jodkalium, denn ein Theil Jodkalium ist schon hinreichend 1½ Theil desselben in Wasser löslich zu machen. Solche Form ist daher sehr angemessen, wenn das Jodquecksilber in wässeriger Lösung zum Umschlage gegen veraltete syphilitische und scrophulöse Geschwüre, Tinea u. d. angewandt werden soll. Die

---

*) Identisch mit diesem durch Präcipitation gewonnenem Calomel (mercurius praecipitatus albus Antiquorum, aber, was wohl zu beachten, durchaus verschieden von dem Merc. praecip. alb. Recentiorum), bezüglich der Zertheilung ist der Mercure doux à la vapeur der französischen Schriftsteller. Es ist Quecksilberchlorür aus dem dampfförmigen Zustande durch kalte Luft niedergeschlagen.

**) Mehrmals sind Vergiftungen beobachtet worden in Folge gleichzeitiger Anwendung von Quecksilberchlorür und Chlorammonium.

Anwendung von Wasser allein, worin es wegen seines hohen specifischen Gewichts nur höchst unvollkommen suspendirt erhalten werden kann, würde leicht nachtheilige Folgen haben können in Folge der höchst ungleichen Vertheilung.)

6. Hydrargyrum jodatum flavum s. Jodetum hydrargyrosum (Quecksilberjodür). Nimm: gereinigtes Quecksilber eine halbe Unze, Jod zwei und eine halbe Drachme. Reibe in einem steinernen Mörser unter Besprengen mit einigen Tropfen höchst rectificirten Weingeistes anhaltend untereinander, bis alles Quecksilber verschwunden sein wird und das Gemisch eine grünlich-gelbe Farbe angenommen hat. Trockene an einem warmen Orte aus und bewahre das erhaltene Pulver in schwarzen vor dem Zutritte des Lichtes geschützten Gläsern auf. — Es sei ein grünlich-gelbes Pulver, in Wasser und höchst rectificirtem Weingeist nicht löslich, von rothem Doppelt-Jodquecksilber frei.

 (Dieses Präparat kommt mit dem überein, was im II. Hauptabschnitte §. 529. a. als Hydrargyrum jodatum viride bezeichnet ist. Durch Schütteln mit gelinde erwärmtem höchst rectificirtem Weingeist kann es auf rothes Jodquecksilber geprüft werden, welches, wenn es vorhanden war, beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit in Krystallen zurückbleibt.)

 (Man schreibt gewöhnlich dem Quecksilberjodür eine viel heroischere Wirkung zu als dem Chlorür (Kalomel). Dies dürfte allerdings zum Theil dem sehr häufig vorkommenden Gehalt desselben an Quecksilberjodid zuzuschreiben sein. Nicht selten ist aber auch das Quecksilberjodür gleichzeitig mit Jodkalium haltigen Mischungen verordnet worden, durch welche es sehr schnell in das viel heftiger wirkende Jodid umgewandelt wird. Endlich ist es auch bekannt, und neuerdings durch *Miahle* wieder bestätigt worden, dass Quecksilberjodür mit in Wasser gelösten Chloralkalimetallen in Berührung zunächst eine theilweise Umänderung in Quecksilberchlorür erleidet, in Folge dessen eine gewisse Quantität Jodalkalimetall entsteht, welches nun seine kräftige umwandelnde Wirkung auf einen Theil des noch unzersetzt vorhandenen oder wiedergenerirten Quecksilberjodürs ausübt und so im Organismus, dessen Flüssigkeiten alle mehr oder weniger kochsalzhaltig sind, eine viel schnellere Resorption desselben, als beim Chlorür möglich ist, bewirkt.)

7. Hydrargyrum oxydatum rubrum (Rothes Quecksilberoxyd). Nimm: gereinigtes Quecksilber ein Pfund, übergiesse es in einem gläsernen Kolben mit anderthalb Pfund Salpetersäure und erwärme, bis das Quecksilber gelöst ist. Die Lösung wird in eine Porcellanschaale mit flachem, weitem Boden ausgegossen und zum Trocknen verdunstet. Die zurückbleibende zu Pulver zerriebene Masse erhitze unter zuweiligem Umrühren mit einem Pistill, bis nicht ferner salpeterigsaure Dämpfe entweichen, und das erkaltete Pulver eine gelblich-rothe Farbe erlangt haben wird. Anstatt des Kolbens kann auch eine Retorte mit Vorlage angewandt werden, und es wird in solchem Falle die Flüssigkeit darin zur Trockene verdunstet und die trockene Masse gebrannt. Darauf wird es durch Präpariren in das feinste Pulver gebracht und an einem dunkeln Orte höchst vorsichtig aufbewahrt. — Es sei ein röthlich-gelbes Pulver, von Salpetersäure und metallischem Quecksilber frei.

8. Hydrargyrum oxydatum nigrum s. Mercurius solubilis Hahnemanni. Nimm frisch bereitete salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit neun Unzen und zwei Drachmen, destillirtes Wasser zwei Pfund, tröpfele zu der Mischung unter stetem Umrühren Aetzammoniakflüssigkeit, welche vorher mit vier Unzen destillirten Wassers verdünnt worden, eine halbe Unze. Den Niederschlag sammele sogleich in ein Filter, süsse ihn darin mit fünf Unzen destillirtem Wasser aus, presse ihn zwischen Fliesspapier, trockene an einem dunkeln Orte mit Vermeidung aller Wärme und bewahre es zerrieben in einem geschwärzten verschlossenen Gefässe vorsichtig auf. — Es sei ein sehr schwarzes Pulver.

 Das Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum der Vten Ausgabe der Pharmacopöe ist in die Ed. VI. nicht übergegangen und zwar mit sehr gutem Rechte, denn es war in chemischer wie in medicinischer Beziehung ein höchst unzuverlässiges Präparat, frisch und mit Sorgfalt bereitet nur aus Quecksilberoxydul bestehend, mit der Zeit aber, auch bei sorgfältigster Aufbewahrung, mehr oder weniger in Quecksilberoxyd übergehend. Das sogenannte *Hahnemann*'sche Quecksilber ist zwar solcher Umwandelung weniger unterworfen, es dürfte aber die heroischere Wirksamkeit, welche es vor dem Calomel voraushaben soll, ebenfalls nicht sowohl dem reinen Präparat selbst als vielmehr dem selten mangelnden Gehalt an Oxydsalz zuzuschreiben sein. Das sehr schwarze nach

der von mir angegebenen Vorschrift (Chemisches Apothekerbuch I. S. 344.) gewonnene Präparat mit einer verdünnten Kochsalzlösung anhaltend geschüttelt, tritt an letztere nur eine höchst unbedeutende Menge Quecksilber ab, weit bedeutender aber und, was besonders zu beachten, durchaus schwankend in der Quantität war die Menge dieses von Kochsalzlösung aufgenommenen Quecksilbers bei den nach den üblichen Weisen und so auch nach der hier gegebenen Vorschrift, wo es sehr schwer hält, ein sehr schwarzes Produkt zu erhalten, gewonnenen Mitteln. Vom chemischen Standpunkte aus stehe ich daher gar nicht an, der Meinung von *Miahle* beizupflichten, dass auch das *Hahnemann*'sche Quecksilber den unzuverlässigen Quecksilbermitteln beizuzählen und somit auch aus dem Heilmittelapparat zu entfernen sei.

Das essigsaure Quecksilberoxydul (Hydrargyrum aceticum Ed. V.) ist ebenfalls in der Ed. VI. nicht wieder aufgenommen worden. In der That wird es, wie alle übrigen Quecksilberoxydulpräparate, welche nicht gleichzeitig durch ihren Gehalt an freier Säure und ihre flüssige Form eine vorzugsweis durch erstere bedingte Nebenwirkung ausüben sollen, z. B. der Liquor Hydrargyri oxydulati nitrici, durch das Quecksilberchlorür (Kalomel) gewiss entbehrlich gemacht, worin es doch zunächst durch den Kochsalzgehalt der Flüssigkeiten der inneren Wege umgewandelt wird. Die *Kayser*schen Pillen oder Drageen enthielten als wesentlichstes Ingredienz essigsaures Quecksilber und zwar am häufigsten Oxydulsalz, nach einigen Vorschriften aber auch Oxydsalz, und gehörten in solchem Falle zu den heroischeren Quecksilberhaltigen Compositionen.

9. Liquor Hydrargyri nitrici s. Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati (Salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit). Nimm gereinigtes Quecksilber vier Unzen, giesse darauf in einer Porcellanschaale Salpetersäure vier Unzen und stelle die Schaale an einem nicht warmen Orte durch 24 Stunden bei Seite. Nimm die entstandenen Krystalle heraus, spüle sie mit etwas wenigem destillirtem Wasser, dem der zwanzigste Theil Salpetersäure zugesetzt worden, ab und trockene sie mit Vermeidung aller Wärme mit Fliesspapier wohl aus. Eine Unze von diesen Krystallen löse in acht Unzen destillirtem Wasser, dem siebenzig Gran Salpetersäure zugesetzt worden sind, filtrire, und füge, wenn es nothwendig sein sollte, so viel destillirtes Wasser zu, dass das specifische Gewicht = 1,100 sei. Bewahre in einem wohl verschlossenen Gefässe höchst vorsichtig auf. — Es sei klar, von salpetersaurem Quecksilberoxyd frei.

Der Liquor Hydrargyri nitrici der Ph. Bor. Ed. VI. soll ausschliesslich nur Quecksilberoxydul enthalten, während in der Ed. V. ausserdem noch ein Quecksilberoxydhaltiger aufgenommen war. Bei der in therapeutischer Beziehung ansserordentlich grossen Verschiedenheit zwischen beiden Präparaten ist es den Aerzten sehr anzurathen, bei Verordnung des Mittels durch Einschaltung des Wortes oxydulati eine mögliche Verwechselung zu beseitigen. Die innere Anwendung findet übrigens äusserst selten statt, da Quecksilberchlorür (Kalomel), worin es sehr schnell sich umwandelt, es hier in den meisten Fällen, wenn nicht immer, vollkommen ersetzt. — Das salpetersaure Quecksilberoxydul macht übrigens den wesentlichen Bestandtheil des *Bellet*'schen Syrups aus, welcher jedenfalls, wo er in Anwendung kommen soll, am zweckmässigsten extempore aus Syrup. simpl. und dem oben genannten Liquor bereitet werden kann. Dreizehn Gewichtstheile dieses Liquors enthalten einen Gewichtstheil Quecksilberoxydul, welcher $1\frac{1}{7}$ Gr. Kalomel entspricht. Auch als äusseres Aetzmittel ist die salpetersaure Quecksilberoxydullösung der oxydhaltigen Flüssigkeit weit vorzuziehen, da diese letztere durch Umwandelung in leicht resorbirbares Chlorid sehr leicht höchst bedenkliche Zufälle nach sich ziehen kann.)

10. Hydrargyrum sulphuratum nigrum s. Aethiops mineralis (Schwarzes Schwefelquecksilber). Nimm gereinigtes Quecksilber, gereinigten Schwefel gleiche Theile. Sie werden, mit Wasser befeuchtet, bei mässiger Wärme zusammengerieben, bis durch Salpetersäure nichts mehr vom Quecksilber aufgelöst wird. — Es sei ein Pulver von sehr schwarzer Farbe.

11. Hydrargyrum et Stibium sulphurata s. Aethiops antimonialis. Nimm präparirtes schwarzes Schwefelnatrium, schwarzes Schwefelquecksilber, von jedem zwei Unzen. Sie werden gemischt. — Es sei ein Pulver von grauschwarzer Farbe.

12. Cinnabaris s. Bisulphuretum Hydrargyri (Zinnober). Eine dichte, strahlige, zerbrechliche, schwere Masse, von bläulichrothem Strich, im Feuer vollkommen flüchtig.

Es wird in chemischen Werkstätten aus Quecksilber und Schwefel bereitet. Es kommt auch präparirter Zinnober von carminrother Farbe vor, doch siehe darauf, dass dieser nicht verunreinigt sei.

Das Cyanquecksilber (Hydrargyrum cyanatum II. Hauptabschnitt §. 521) ist von der preussischen Pharmakopöe nicht aufgenommen. Es gehört, wie auch a. a. O. bemerkt ist, zu den wirksamsten Quecksilbergiften, und es wird durch albuminöse Flüssigkeiten nicht zersetzt. Schwefelwasserstoff und alkalische Schwefelmetalle veranlassen, damit zusammengebracht, die Bildung von Cyanwasserstoff (Blausäure), ebenso hydratisches Schwefeleisen. Durch ein Gemisch aus hydratischem Schwefeleisen und säurefreier Magnesia dagegen wird ihm alle Giftigkeit benommen, indem es dadurch in Schwefelquecksilber und Cyaneisenmagnesium übergeführt wird.

§. 92.

Kupfer.

Cu = 395,70 oder 31,7.

1. *Vorkommen, Gewinnung, und specielle Eigenthümlichkeiten.*
2. *Chemisches Verhalten und diagnostische Eigenthümlichkeiten der Kupferverbindungen im Allgemeinen.*
3. *Pharmacologisch-wichtige Kupferpräparate.*
   a. *Schwefelsaures Kupferoxyd.*
   b. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.*
   c. *Essigsaures Kupferoxyd (Grünspan).*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 405 u. ff.)

Zusätze ad 3. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat folgende chemische Kupferpräparate aufgenommen:

1. Aerugo (Grünspan). Eine dichte, schwer zerbrechliche Masse, von erdig-blätterigem Bruch mit untermischten kleinen Krystallen, zerreiblich, von grünlicher, mehr oder weniger ins Bläuliche übergehender Farbe, in Wasser theilweis löslich, aus essigsaurem Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat bestehend. Es wird in chemischen Werkstätten aus Kupfer mittelst gährender Weintrestern oder Essigdämpfe bereitet. Es sei nicht zu sehr durch fremde durch Schwefelsäure nicht lösbare Substanzen verunreinigt. Es werde vorsichtig aufbewahrt.
2. Cuprum aceticum s. Aerugo crystallisata. Ein krystallinisches Salz von bläulich-grüner Farbe, meistens hin und wieder mit einem grünlichen Pulver bedeckt, in vierzehn Theilen kalten, und fünf Theilen siedenden Wassers löslich, aus Kupferoxyd, Essigsäure und Wasser bestehend. — Es wird in chemischen Werkstätten bereitet. Bewahre es vorsichtig.
3. Cuprum sulphuricum venale (Kupfervitriol). Ein Salz in blauen Krystallen oder krystallinischen Stücken, durchscheinend, mit der Zeit etwas verwitternd, auf dem Strich weisslich, von herbem Geschmack, in vier Theilen kaltem und zwei Theilen warmem Wasser löslich, in höchst rectificirtem Weingeist unlöslich, aus Kupferoxyd, Schwefelsäure und Wasser bestehend. Es wird in chemischen Fabriken bereitet.
4. Cuprum sulphuricum purum (Reines schwefelsaures Kupferoxyd). Nimm Kupferspäne einen Theil, schütte in eine gläserne Retorte und übergiesse mit drei Theilen, vorher mit einem Theil Wasser verdünnter, rectificirter Schwefelsäure. Stelle die Retorte über das Feuer in einem Sandbad, damit das Kupfer sich oxydire und mit der Schwefelsäure sich verbinde. Zerreibe die hierdurch erhaltene Masse, löse sie in siedendem destillirten Wasser, filtrire das Aufgelöste ab, lasse krystallisiren und bewahre die wohl abgewaschenen und getrockneten Krystalle in verschlossenen Gläsern vorsichtig auf.

   Es sind blaue, durchsichtige, an der Luft mit der Zeit verwitternde Krystalle, in vier Theilen kaltem, zwei Theilen heissem, nicht in höchst rectificirtem Weingeist löslich. Sie seien frei von schwefelsaurem Eisen und Zink.
5. Ammoniacum cuprico-sulphuricum s. Cuprum sulphurico-ammoniatum. Nimm zerriebenes reines schwefelsaures Kupferoxyd eine Unze, schütte in

ein Glas und füge dazu Aetzammoniakflüssigkeit drei Unzen. Das Glas wird verschlossen und umgeschüttelt, bis das schwefelsaure Kupfer verschwunden sein wird. Zu der durch Fliesspapier filtrirten Flüssigkeit, füge nun zu höchst rectificirten Weingeist sechs Unzen und schüttele um. Den hierdurch entstandenen krystallinischen, mittelst eines Filters geschiedenen Niederschlag trockene zwischen Fliesspapier ohne Anwendung von Wärme und bewahre in einem wohl zu verschliessenden Glase vorsichtig auf. — Es sei ein krystallinisches Pulver von dunkelblauer Farbe, an der Luft leicht verwitternd; es liefere mit anderthalb Theilen destillirten Wassers eine klare Auflösung.

§. 93.

Blei.

Pb = 1294,5 oder 103,7.

1. *Vorkommen, Gewinnung und specielle Eigenthümlichkeiten.*
2. *Chemisches Verhalten und diagnostische Eigenthümlichkeiten der Bleiverbindungen im Allgemeinen.*
3. *Pharmacologisch-wichtige Bleipräparate:*
   a. *Bleioxyd (Massicot, Bleiglätte).*
   b. *Bleihyperoxyd (rothes und braunes Bleihyperoxyd).*
   c. *Kohlensaures Bleioxyd (Bleiweiss).*
   d. *Essigsaures Bleioxyd (Bleizucker, Bleiessig).*
   a. *Bleipflaster.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 834 u. ff.)

Zusätze ad 3. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat folgende chemische Bleipräparate aufgenommen:

1. Lithargyrum s. Oxydum plumbicum semifusum (Bleiglätte). Gelbrothe, glänzende, schwere Schüppchen, aus Blei und Sauerstoff bestehend. Es sei nicht durch Kupfer verunreinigt. Es wird in Hütten bereitet, und es ist das englische vorzuziehen. Es werde vorsichtig aufbewahrt.
2. Minium (Mennige). Ein schweres Pulver von orange-rother Farbe, aus Blei und Sauerstoff bestehend. Es sei nicht mit Kupfer verunreinigt. Bewahre es vorsichtig auf.
3. Cerussa (Bleiweiss). Zusammenhängende, zerreibliche, weisse, schwere Massen, an den Fingern haftend, aus kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat bestehend. Es wird in chemischen Werkstätten nach verschiedenen Methoden bereitet. Es sei nicht mit anderen Metallen, noch auch mit Kreide, Schwerspath, Gyps und ähnlichen fremden Substanzen gemischt. Bewahre es vorsichtig.
4. Plumbum aceticum crudum (Roher Bleizucker). Ein Salz sehr häufig in znsammenhängenden, weisslichen oder gelblichweissen, glänzenden halbdurchscheinenden, an der Luft mit der Zeit oberflächlich verwitternden Krystallen vorkommend, von süssem herb-metallischen Geschmack, in zwei Theilen Wasser, so wie auch in höchstrectificirtem Weingeist lösbar, aus Bleioxyd, Essigsäure und Wasser bestehend. Es sei frei von Kupfer. Es wird in chemischen Fabriken bereitet. Bewahre es vorsichtig in verschlossenen Gefässen.
5. Plumbum aceticum depuratum. Nimm rohes essigsaures Bleioxyd sechs Unzen. Löse in zwölf Unzen warmem destillirten Wasser unter Zumischen einer halben Unze reinen Essigs. Die Flüssigkeit werde filtrirt krystallisiren gelassen; die abgewaschenen und getrockneten Krystalle werden in einem wohlverschlossenen Gefässe vorsichtig aufbewahrt. Sie seien weiss, durchsichtig und in Wasser völlig löslich.
6. Liquor Plumbi hydrico-acetici s. Acetum plumbicum (Bleiessig). Nimm gereinigtes essigsaures Bleioxyd sechs Unzen, mische es durch Reiben genau mit zwölf Unzen vorher geglüheter und präparirter Bleiglätte. Schütte die Mischung in eine Flasche und füge allmälig zwanzig Unzen destillirtes Wasser zu, so dass das Gefäss davon angefüllt werde, welches du verschlossen bei Seite stellest,

unter sorgfältigem Umschütteln, bis der Bodensatz weiss geworden und fast völlig gelöst sei. Dann filtrire und bewahre vorsichtig auf.

7. Emplastrum Plumbi simplex s. Emplastrum Lithargyri simplex. Nimm höchst fein gepülverte Bleiglätte fünf Pfund, Baumöl neun Pfund. Koche bei mässigem Feuer unter fortdauerndem Umrühren mit einem Spatel und zuweiligem Zutröpfeln von wenig warmem gemeinen Wasser bis zur rechten Pflasterconsistenz. — Es sei weiss, zähe, nicht salbenartig, ohne sichtbare ungelöste Bleiglättetheilchen.
   (Vgl. II. Hauptabschnitt §. 532 b.)
8. Emplastrum Cerussae. Nimm höchst fein gepulverte Bleiglätte ein Pfund, Baumöl vier und ein halbes Pfund. Sie werden unter fortdauerndem Umrühren und zuweiligem und behutsamem Eintröpfeln einer mässigen Menge warmen Wassers, auf dass es nicht an Feuchtigkeit mangele, gekocht. Nachdem die Lösung der Bleiglätte vollendet, füge hinzu sieben Pfund gepulvertes Bleiweiss. Koche dann unter stetem Umrühren, bis die Temperatur auf 125° C. gestiegen, und füge, wenn es nothwendig ist, in Zwischenräumen warmes gemeines Wasser zu, bis die Pflasterbildung vollendet. – Es sei weiss, mit der Zeit etwas gelblich werdend, und das Bleiweiss völlig untergemischt. (Vgl. a. a. O.)

§. 94.

Wismuth.

Bi = 1330,30 oder 106,0.

1. *Vorkommen, Gewinnung und specielle Eigenthümlichkeiten.*

2. *Chemisches Verhalten und diagnostische Eigenthümlichkeiten der Wismuthverbindungen im Allgemeinen.*

3. *Pharmacologisch-wichtige Wismuthverbindungen.*
Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd.

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 308 u. ff.)

Zusatz ad 3. Die Ph. Bor. Ed. VI. giebt zur Bereitung reinen Wismuths und des daraus darzustellenden Wismuthniederschlags nachstehende Vorschrift.

Bismuthum hydrico-nitricum s. Bismuthum nitricum praecipitatum. Nimm gepulvertes Wismuth sechszehn Unzen, gereinigtes kohlensaures Natron zwei Unzen, gereinigten Schwefel zwei Drachmen. Die Mischung werde in einem bedeckten Tiegel eine Stunde hindurch geschmolzen, darauf, nachdem der Tiegel erkaltet und zerschlagen worden, das Wismuth herausgenommen und von den Schlacken sorgfältig befreiet.

Von dem also gereinigten und gröblich zerstossenen Wismuth schütte zwei Unzen allmälig in einen sechs Unzen Salpetersäure enthaltenden Kolben und darauf noch so viel Säure, dass das Wismuth mit Beihülfe von Wärme völlig gelöst werde. Die mit der halben Menge Wassers verdünnte Lösung filtrire durch gröblich gestossenes Glas und lasse krystallisiren. Vier Unzen von den sorgfältig zerriebenen Krystallen werden mit sechszehn Unzen destillirten Wassers zerrührt, die Mischung in ein sieben Pfund heisses destillirtes Wasser enthaltendes Gefäss gegossen und wohl umgerührt. Den hierbei entstandenen Niederschlag trenne sogleich durch Filtriren, süsse ihn nicht zu sehr aus und trockene ihn ohne Anwendung von Wärme. Bewahre in wohl verschlossenen Gefässen.

Es sei sehr weiss, glänzend, entweder ein Pulver oder sehr kleine Schuppen darstellend, weder mit Arsen noch mit Schwefelsäure verunreinigt.

Register.

Druck von Heinrich Richter.











